

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUILHERME AUGUSTO BARBOSA

COMPLEXOS POLINUCLEARES DE METAIS DOS BLOCOS *d* E *f* COMO
POTENCIAIS *SINGLE-MOLECULE MAGNETS* (SMM): SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ESPECTROSCÓPICA E MAGNÉTICA

CURITIBA

2019

GUILHERME AUGUSTO BARBOSA

COMPLEXOS POLINUCLEARES DE METAIS DOS BLOCOS *d* E *f* COMO
POTENCIAIS *SINGLE-MOLECULE MAGNETS* (SMM): SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ESPECTROSCÓPICA E MAGNÉTICA

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química – área de concentração: Química Inorgânica. Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Jaísa Fernandes Soares

Coorientadoras: Giovana Gioppo Nunes e Tatiana
Renata Gomes Simões

CURITIBA

2019

B238c

Barbosa, Guilherme Augusto

Complexos polinucleares de metais dos blocos d e f como potenciais single-molecule magnets (SMM): síntese e caracterização estrutural, espectroscópica e magnética [recurso eletrônico] / Guilherme Augusto Barbosa, 2019.

Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Dra. Jaísa Fernandes Soares

Coorientadoras: Dra. Giovana Gioppo Nunes; Dra. Tatiana Renata Gomes Simões

1. Magnetoquímica. 2. Metais. I. Universidade Federal do Paraná. II. Soares, Jaísa Fernandes. III. Nunes, Giovana Gioppo. IV. Simões, Tatiana Renata. V. Título.

CDD 541.378



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **GUILHERME AUGUSTO BARBOSA** intitulada: **Complexos Polinucleares de Metais dos Blocos d e f como Potenciais Single-Molecule Magnets (SMM): Síntese e Caracterização Estrutural, Espectroscópica e Magnética**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

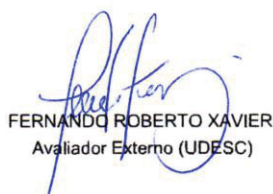
A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Março de 2019.


JAÍSA FERNANDES SOARES
Presidente da Banca Examinadora


RONNY ROCHA RIBEIRO
Avaliador Externo (UFPR)


GIORDANO PONETI
Avaliador Externo (UFRJ)


FERNANDO ROBERTO XAVIER
Avaliador Externo (UDESC)


RENATA DANIELLE ADATI
Avaliador Externo (UTFPR)

Dedico este trabalho aos meus pais e as minhas irmãs.

Com amor, Guilherme.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A Ganesha.

Aos meus pais, Nilcéia e José Augusto e às minhas irmãs, Janaina e Tais, por todo apoio, amor incondicional, compreensão e carinho.

À Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares pela orientação, dedicação e confiança concebida. Agradeço também pelo acolhimento em seu grupo de pesquisa para que este trabalho pudesse ser realizado e por ter contribuído para o meu crescimento como profissional, cientista e ser humano.

Às minhas coorientadoras, professoras doutoras Giovana Gioppo Nunes e Tatiana Renata Gomes Simões pela orientação, dedicação e carinho ao longo destes anos.

Aos atuais e antigos colegas e amigos do grupo de pesquisa: André Luis Rüdiger, André Ferrarini, Beatriz, Caprici, Carla, Danilo, Francielli, Gabriel, Jaqueline, José Severiano, Juliana, Kahoana, Kátia, Lucas Aquino, Lucas Gian, Luiza, Maurício, Rubia, Siddhartha, Stephanie e Thaiane, pelo prazeroso ambiente de trabalho e por todo auxílio no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço especialmente à Kahoana, Juliana, José, Kátia e Thaiane pelo carinho, pelas palavras de conforto em momentos difíceis e por todos os cafezinhos terapêuticos que tivemos.

Aos professores e colegas do Laboratório de Química Bioinorgânica pela boa convivência ao longo destes quatro anos de trabalho. Agradeço especialmente à Karen Mary e ao Marcelo Nunes, pela amizade.

Aos meus grandes amigos Emmanuelle, Gabriel e Thaiane pela amizade, amor e inúmeros momentos de alegria e felicidade que passamos juntos. Com certeza a amizade de vocês fez toda diferença nesta árdua caminhada.

Aos doutores David Lewis Hughes (Universidade de *East Anglia*, Inglaterra) e Siddhartha Om Kumar Giese e à doutoranda Francielli Santana pela resolução das estruturas de raios X de monocristal.

Aos professores doutores Dayane Mey Reis (UTFPR), Eduardo Lemos de Sá (UFPR), Ronny Rocha Ribeiro (UFPR) e Tiago Pacheco de Camargo (UTFPR) pelas sugestões e contribuições no exame de qualificação.

Aos professores doutores Fernando Roberto Xavier (UDESC), Giordano Poneti (UFRJ), Renata Danielle Adati (UTFPR) e Ronny Rocha Ribeiro (UFPR) pelo aceite do convite para participar da banca de avaliação desta tese.

Ao Prof. Dr. Ronny R. Ribeiro pelas simulações dos espectros de RPE, por ser sempre solícito e prestativo.

À Profa. Dra. Roberta Sessoli pelas medidas de susceptibilidade magnética realizadas no Departamento de Química da *Università degli Studi di Firenze*, Itália.

Ao Prof. Dr. Giordano Poneti (UFRJ) pelas medidas de susceptibilidade magnética e pela contribuição no tratamento dos dados.

Ao técnico da oficina de hialotecnica, Geraldo Batista de Paiva, por todo o auxílio prestado na fabricação de vidrarias e pelas inúmeras ampolas seladas.

Aos técnicos Thiago José dos Santos e Angelo R. dos Santos Oliveira pela ajuda com a coleta semanal de nitrogênio líquido.

Ao Marcelino Câmara e à Fernanda G. D. Pinheiro pelo excelente trabalho desenvolvido na coordenação e pela disposição em sempre tentar solucionar os problemas e facilitar o dia-a-dia dos estudantes.

À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFPR, junto ao colegiado, por todos os esforços e pela contribuição na formação de excelência de profissionais competentes e cidadãos de bem.

Ao grupo PET-Química e à Profa. Dra. Orliney Maciel Guimarães que desde 2008 sempre contribuíram para a minha formação e para o profissional que me tornei. Serei eternamente grato e orgulhoso por ter feito parte da história de vocês.

À Prof. Dra. Sueli Maria Drechsel (*in memoriam*) pelos primeiros passos na minha carreira científica e por ter me apresentado a Química Inorgânica de uma maneira tão fascinante. Sinto-me honrado e orgulhoso de tê-la conhecido.

À Universidade Federal do Paraná pela infraestrutura e formação acadêmica e pessoal. Foi graças a esta universidade que eu tive a oportunidade de conhecer pessoas incríveis, as quais vou levar no coração para o resto da vida.

À minha psicóloga Rosane por toda a dedicação, delicadeza e cuidado.

Aos órgãos financiadores CAPES, CNPq e Fundação Araucária.

Por fim, agradeço à todas as pessoas que estiveram envolvidas ou que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

*As luzes na cidade
Constelação urbana
Um menino numa espaçonave
Que se move lentamente
Com seus sonhos acelerados
Coração agitado
Nunca saiu do seu sistema solar
Cada sentimento um planeta
Cada medo guardado em um buraco negro
Cada sonho nasce em uma supernova
Os objetivos parecem a via láctea
Calma menino!
Acalma esse seu coração de asteroide
E deixa que a vida te mostre
Que as estrelas te dão sorte*

(Guilherme Augusto Barbosa)

RESUMO

O interesse pelas propriedades magnéticas de complexos contendo íons lantanídeos(III), conhecidos pela sua elevada anisotropia magnética, bem como por complexos *3d-4f* vem crescendo nos últimos anos. Neste contexto, o desenvolvimento de rotas sintéticas para a obtenção de compostos homo- ou heterometálicos contendo esses íons, os quais são potenciais candidatos a exibirem o comportamento de *Single-Molecule Magnet* (SMM) ou *Single-Ion Magnet* (SIM), foi o principal objetivo deste trabalho. Inicialmente foram preparados complexos anidros de gadolínio(III), disprósio(III) e érbio(III) por reação entre $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o agente desidratante trietilortoformato (teof, $\text{H}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), na presença de solventes *O*-doadores tais como propan-2-ol ($\text{Pr}^\text{i}\text{OH}$), tetra-hidrofurano (thf) e 1,2-dimetóxietano (dme). Nestas reações foram obtidos complexos de diferentes classes, tais como binuclear o $[\text{Gd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^\text{i}\text{OH})_6]$ (**1**), o polímero de coordenação $[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$ (**2**), os complexos iônicos *trans*- $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]\text{trans-}[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]$ (Ln^III = Gd (**3**) ou Dy (**6**) e os mononucleares $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ (**4**) e $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_2]$ (Ln^III = Gd (**5**), Dy (**7**) e Er (**8**)), dentre os quais **1** e **2** são inéditos na literatura. Todos os produtos foram caracterizados por análise elementar, difratometria de raios X em monocristal e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF). Os produtos contendo gadolínio(III) foram adicionalmente caracterizados por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), sendo que a simulação dos espectros experimentais dos produtos **4** e **5** possibilitou o estudo da simetria do ambiente de coordenação nestes complexos. Além disso, o produto $[\text{DyCl}_3(\text{dme})_2]$ (**7**) exibiu relaxação lenta da magnetização na presença de um campo magnético externo, caracterizando o seu comportamento de SIM induzido pelo campo. A partir das reações de desidratação foram sintetizados também três complexos mononucleares do tipo “bis-quelatos dobrados”, $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^\text{Et})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$, onde $\text{H}_3\text{L}^\text{Et}$ é o álcool tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)propano e Ln^III = Gd (**9**), Dy (**10a**) e Er (**11**), visando a posterior preparação de complexos com topologia *star-shaped* de fórmula “ $\text{Fe}_3\{\text{Ln}(\text{L}^\text{Et})_2\}(\text{dpm})_6$ ”, onde Hdpm = 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona. Interessantemente, com disprósio(III) foram cristalizados dois produtos das reações com o álcool tripédico, a espécie mononuclear **10a** e o complexo binuclear $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^\text{Et})_2(\text{H}_3\text{L}^\text{Et})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ (**10b**) a partir da mesma mistura de reação. Os produtos desta série também foram caracterizados pelas técnicas analíticas e espectroscópicas mencionadas anteriormente. Adicionalmente, as medidas magnéticas em campo estático (DC) e oscilante (AC) revelaram que **10a** e **10b** se comportam como SIM e SMM, respectivamente. Nas tentativas de preparação de complexos heterometálicos do tipo “ $[\text{M}(\mu\text{-ox})_3\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_3]$ ” (M^III = Cr, Fe ou Co; Ln^III = Gd ou Dy; H_2bbpen = *N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)etilenodiamina), foram colocados para reagir os blocos construtores $[\text{Ln}(\text{bbpen})\text{Cl}]$ e $\text{K}_3[\text{M}^\text{III}(\text{ox})_3]$ (ox^{2-} = oxalato; M^III = Cr ou Co), a partir dos quais foram obtidos os complexos $[\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_2(\mu\text{-ox})] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (Ln^III = Gd (**20**) ou Dy (**21**)). Estes produtos inéditos na literatura foram também preparados racionalmente com bons rendimentos de reação.

Palavras-chave: lantanídeos, material de partida anidro, álcool tripédico, síntese racional, RPE, *Single-ion Magnets* e *Single-Molecule Magnets*

ABSTRACT

The interest in the magnetic properties of lanthanide(III) complexes, which are known for their high magnetic anisotropy, as well as of 3d-4f heterometallic systems has increased in the last few years. In this context, the development of synthetic routes for the obtainment of homo- or heterometal complexes containing lanthanide(III) ions that behave as single-ion (SIM) or single-molecule (SMM) magnets has been the aim of this work. Initially, anhydrous complexes of gadolinium(III), dysprosium(III) and erbium(III) were prepared by reaction between $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and triethylorthoformate (teof, $\text{H}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) in the presence of propan-2-ol (PrOH), tetrahydrofuran (thf) and 1,2-dimethoxyethane (dme). In these reactions products of distinct classes, such as the binuclear $[\text{Gd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{PrOH})_6]$ (**1**), the coordination polymer $[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$ (**2**), the ionic *trans*- $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5][\text{trans-}[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}$ (**3**) or Dy (**6**)), and the mononuclear $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ (**4**) and $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_2]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}$ (**5**), Dy (**7**) and Er (**8**)) were prepared, among which **1** and **2** are described for the first time in this work. These products were characterized by elemental analysis, single-crystal X-ray diffraction analysis and infrared spectroscopy (FTIR). The gadolinium(III) products were additionally characterized by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, and the simulation of the experimental data for products **4** and **5** allowed the study of the coordination environment symmetry in these complexes. The product $[\text{DyCl}_3(\text{dme})_2]$ (**7**) exhibited slow relaxation of magnetization in the presence of an external magnetic field, characterising its field-induced SIM behavior. From the dehydration reactions, three bent-chelate mononuclear complexes were also synthesized, namely $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$, in which $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ is the tripodal alcohol 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane and $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}$ (**9**), Dy (**10a**) and Er (**11**), aiming at the subsequent preparation of star-shaped complexes of general formula “ $\text{Fe}_3\{\text{Ln}(\text{L}^{\text{Et}})_2\}(\text{dpm})_6$ ”, where $\text{Hdpm} = \text{dipivaloylmethane}$. Interestingly, for dysprosium(III) a binuclear complex $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ (**10b**) was also isolated from the same reaction mixture 30 days after the isolation of **10a**. The products of this series were also characterized by the same analytical and spectroscopic techniques mentioned above. In addition, static (DC) and oscillating (AC) magnetic susceptibility measurements revealed that **10a** and **10b** behave as SIM and SMM, respectively. Attempts to prepare heterometal complexes of the type “ $[\text{M}(\mu\text{-ox})_3\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_3]$ ” ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe or Co}$; $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd or Dy}$; $\text{H}_2\text{bbpen} = N,N'$ -bis(2-hydroxybenzyl)- N,N' -bis(pyridin-2-ylmethyl)ethylenediamine) were made by reacting the building blocks $[\text{Ln}(\text{bbpen})\text{Cl}]$ and $\text{K}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ ($\text{ox}^{2-} = \text{oxalate}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr or Co}$). From these reactions the complexes $[\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_2(\mu\text{-ox})] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}$ (**20**) or Dy (**21**)) were obtained by self-assembly and were subsequently prepared by a rational route in good reaction yields.

Keywords: lanthanide, anhydrous starting materials, tripodal alcohol, rational synthesis, EPR, Single-ion Magnets and Single-Molecule Magnets

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. <i>Single-Molecule Magnets</i> (SMM)	1
1.2. Complexos de Lantanídeos com Propriedade de SMM ou de SIM (<i>Single-Ion Magnets</i>)	8
1.3. Complexos Heterometálicos 3d-4f	14
1.4. Sistemas de Interesse Neste Trabalho	18
1.5. Objetivos Gerais e Específicos	23
1.5.1. Objetivo Geral	23
1.5.2. Objetivos Específicos	23
CAPÍTULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS	24
2.1. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E INSTRUMENTAÇÃO	24
2.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)	24
2.1.2. Análise elementar (teores de carbono e hidrogênio)	24
2.1.3. Difratomia de Raios X (monocristal)	25
2.1.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	25
2.1.5. Medidas de susceptibilidade magnética pelo método de Gouy	25
2.1.6. Medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura	26
2.2. SOLVENTES	27
2.2.1. Purificação da acetonitrila	27
2.2.2. Purificação do 1,2-dimetóxietano (dme ou <i>glyme</i>)	28
2.2.3. Purificação do éter etílico (Et ₂ O)	28
2.2.4. Purificação do hexano	28
2.2.5. Purificação do isopropanol (Pr ⁱ OH)	29
2.2.6. Purificação do metanol (MeOH)	29
2.2.7. Purificação do tetra-hidrofurano (thf)	29
2.2.8. Purificação do tolueno	29
2.2.9. Demais solventes	30
2.3. REAGENTES	30
CAPÍTULO 3. PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS PRECURSORES ANIDROS DE GADOLÍNIO(III), DISPRÓSIO(III) E ÉRBIO(III)	32

3.1. EXPERIMENTAL	35
3.1.1. Reações utilizando o $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal de partida	35
3.1.1.1. Síntese do complexo $[\text{Gd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$ (Produto 1) – Esquema 2	35
3.1.1.2. Síntese do polímero de coordenação $[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$ (Produto 2)	36
3.1.1.3. Síntese do complexo <i>trans</i> - $[\text{GdCl}_2(\text{thf})_5]\text{trans-}[\text{GdCl}_4(\text{thf})_2]$ (Produto 3)	37
3.1.1.4. Síntese do complexo $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ (Produto 4)	39
3.1.1.5. Síntese do complexo $[\text{GdCl}_3(\text{dme})_2]$ (Produto 5)	40
3.2.1. Reações utilizando os sais $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
3.2.1.1. Síntese do complexo <i>trans</i> - $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5]\text{trans-}[\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$ (Produto 6)	40
3.2.1.2. Síntese do complexo $[\text{DyCl}_3(\text{dme})_2]$ (Produto 7) - Esquema 5	41
3.2.1.3. Síntese do complexo $[\text{ErCl}_3(\text{dme})_2]$ (Produto 8)	42
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.2.1. Análise por difratometria de raios X (DRX) de monocristal	45
3.2.1.1. Estrutura do complexo $[\text{Gd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$ (1)	46
3.2.1.2. Estrutura do complexo $[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$ (2)	51
3.2.1.3. Estrutura do complexo $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ (4)	53
3.2.1.4. Estrutura dos complexos <i>trans</i> - $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]\text{trans-}[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (3) e Dy (6))	55
3.2.1.5. Estrutura da série $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (5), Dy (7) e Er (8))	61
3.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)	66
3.2.3. Caracterização dos complexos de gadolínio(III) (produtos 1 – 5) por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	68

CAPÍTULO 4. PREPARAÇÃO DA SÉRIE DE COMPOSTOS $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$, ONDE $\text{Ln} = \text{Gd}$, Dy E Er ; $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}} = 1,1,1\text{-TRIS(HIDROXIMETIL)PROPANO}$ **77**

4.1. EXPERIMENTAL - PREPARAÇÃO DA SÉRIE DE COMPOSTOS <i>BIS</i>-QUELATOS $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$, ONDE $\text{Ln} = \text{Gd}$, Dy e Er	80
4.1.1. Síntese de $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ (Produto 9)	80
4.1.2. Síntese do $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ (Produto 10a) - Esquema 6	80
4.1.3. Síntese do $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ (Produto 10b) - Esquema 6	81
4.1.4. Síntese de $[\text{ErCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ (Produto 11)	82
4.2. EXPERIMENTAL – ESTUDOS DE REATIVIDADE DOS COMPOSTOS $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ e Dy)	84
4.2.1. Tentativas de preparação do complexo “ $\text{Fe}_3\text{Gd}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6$ ”	84

4.2.1.1. Primeira tentativa: reação entre $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ e $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$	84
4.2.1.2. Segunda tentativa: metodologia desenvolvida no grupo de pesquisa	84
4.2.2. Reação entre $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ e $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	87
4.2.3. Reação entre $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ e $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$	87
4.2.4. Reação entre $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ e KPF_6	88
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.3.1. Análise por difratometria de raios X (DRX) de monocristal	89
4.3.1.1. Estruturas moleculares da série $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (9), Dy (10a) e Er (11))	89
4.3.1.2. Estrutura do $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (10b)	97
4.3.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV–TF)	102
4.3.3. Medidas de susceptibilidade magnética ($\chi_{\text{M}}T$) pelo método de Gouy	104
4.3.4. Estudos de reatividade dos compostos $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ e Dy)	106

CAPÍTULO 5. ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPLEXOS DE DISPRÓCIO(III)

5.1. ESTUDOS DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS COMPLEXOS	
$[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (10a) E $[\text{Dy}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (10b)	116
5.1.1. Propriedades Magnéticas em Campo Estático (DC)	116
5.1.2. Propriedades Magnéticas em Campo Oscilante (AC)	123
5.1.2.1. Medidas de susceptibilidade magnética AC para $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (10a)	125
5.1.2.2. Medidas de susceptibilidade magnética AC para $[\text{Dy}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (10b)	129
5.2. ESTUDOS DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS COMPLEXOS <i>trans</i>–	
$[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5]\text{trans-}[\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$ (6) E $[\text{DyCl}_3(\text{dme})]$ (7)	133
5.2.1. Propriedades Magnéticas em Campo Estático (DC)	133
5.2.2. Propriedades Magnéticas em Campo Oscilante (AC)	135

CAPÍTULO 6. TENTATIVAS DE PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS HETEROMETÁLICOS 3d-4f A PARTIR DOS BLOCOS CONSTRUTORES $[\text{Ln}(\text{bbpen})\text{Cl}]$ E $\text{K}_3[\text{M}(\text{ox})_3]$

6.1. EXPERIMENTAL - SÍNTESE DOS MATERIAIS DE PARTIDA	142
6.1.1. Preparação do complexo [Gd(bbpen)Cl] (produto 15)	143
6.1.2. Preparação do complexo [Dy(bbpen)Cl] – procedimento adaptado de Tong et al. ⁵⁸ (produto 16)	143
6.1.3. Preparação do complexo K ₃ [Fe(ox) ₃] – procedimento adaptado de Hussain et al. ¹⁴⁶ – Esquema 9	144
6.1.4. Preparação do complexo K ₃ [Cr(ox) ₃]·3H ₂ O – metodologia adaptada de Baylar & Jones ¹⁴⁷ – Esquema 10	145
6.1.5. Preparação do complexo K ₃ [Co(ox) ₃]·2H ₂ O – metodologia adaptada de Baylar & Jones ¹⁴⁷ – Esquema 11	146
6.2. EXPERIMENTAL – TENTATIVAS DE OBTENÇÃO DE COMPLEXOS “[M(μ-ox)₃{Ln(bbpen)}₃]” (M^{III} = Cr, Fe ou Co; Ln^{III} = Gd ou Dy)	148
6.2.1. Reação entre [Gd(bbpen)Cl] e K ₃ [Fe(ox) ₃] – produto 17	148
6.2.2. Reação entre [Gd(bbpen)Cl] e K ₃ [Cr(ox) ₃]·3H ₂ O – produto 18	148
6.2.3. Reação entre [Gd(bbpen)Cl] e K ₃ [Co(ox) ₃]·2H ₂ O – produto 19	149
6.3. EXPERIMENTAL – SÍNTESE RACIONAL DOS COMPLEXOS BINUCLEARES [Ln(bbpen)]₂(μ-ox)·4MeOH·4H₂O	150
6.3.1. Preparação de [Gd(bbpen)] ₂ (μ-ox)·4MeOH·4H ₂ O (produto 20)	150
6.3.2. Preparação de [Dy(bbpen)] ₂ (μ-ox)·4MeOH·4H ₂ O (produto 21)	150
6.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	152
6.4.1. Considerações sobre as tentativas de obtenção de complexos heterometálicos do tipo “[M(μ-ox) ₃ {Ln(bbpen)} ₃]”	152
6.4.2. Análise por difratometria de raios X (DRX) de monocristal	156
6.4.2.1. Estrutura do [Gd(bbpen)Cl] (15)	156
2.1.1.1. Estrutura de [Fe(bbpen)]Cl·H ₂ O (17)	159
2.1.1.1. Estruturas dos complexos [Ln(bbpen)] ₂ (μ-ox)·4MeOH·4H ₂ O (Ln = Gd (20) e Dy (21))	161
2.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV–TF)	166
CAPÍTULO 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	168
REFERÊNCIAS	171
ANEXOS	185

ANEXO 1. Representação ORTEP com esquema de numeração dos átomos dos produtos isoestruturais	185
ANEXO 2. Determinação da geometria dos produtos 20 e 25 pelo programa SHAPE	187
ANEXO 3. Modos vibracionais para um anel benzênico monosubstituído	189
ANEXO 4 Disciplinas cursadas	190
ANEXO 5. Participação em eventos e produção científica	191

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura molecular do “Mn₁₂Ac”. Os íons manganês(III) estão representados pelas esferas em roxo que contêm as flechas em verde, enquanto os íons manganês(IV) são representados pelas esferas que contêm as flechas em azul. No lado direito desta figura, a flecha em azul indica a orientação preferencial da magnetização resultante do acoplamento ferrimagnético entre os íons Mn^{III} ($S = 2$) e Mn^{IV} ($S = 3/2$). 2

Figura 2 – Em (a) está representado o eixo fácil (linha verde) e o plano difícil de magnetização do “Mn₁₂Ac” e em (b) a curva de M versus H . (figuras adaptadas de Khlobystov *et al.*).^{8, 9} 3

Figura 3 – Representação dos níveis de energia dos estados $\pm M_s$ do estado fundamental de spin na (a) ausência de um campo magnético externo; (b) durante a aplicação do campo magnético promovendo a quebra da degenerescência dos estados M_s ; (c) após a remoção do campo externo. Em (d) está ilustrado o fenômeno do tunelamento quântico presente em alguns sistemas (adaptado de Konar *et al.*).¹⁰ 4

Figura 4 – Representação esquemática do diagrama de níveis de energia para a inversão da magnetização de uma molécula com $S_{\text{total}} = 10$. Nesta figura são indicadas, pelas setas em azul, situações de relaxação por tunelamento quântico (TQ) e tunelamento quântico termicamente ativado (TQTA) (adaptado de Bogani & Wernsdorfer).¹¹ 5

Figura 5 – Representação de uma curva de histerese para um magneto convencional, obtido a partir da aplicação de um campo magnético externo (figura adaptada da Web).¹⁴ 7

Figura 6 – Curva de histerese registrada para o “Mn₁₂Ac”.⁸ 8

Figura 7 – Gráfico da distribuição radial dos orbitais 4f, 5s e 5p para o íon Pr³⁺.¹⁵ 9

Figura 8 – Diagrama de níveis de energia para um íon Ln^{III} sob o efeito da repulsão eletrônica, acoplamento spin-órbita, campo ligante e campo magnético. Nesta representação, o efeito do campo magnético foi estimado assumindo que $H = 1T$.¹⁷ 9

Figura 9 – (a) Representações da distribuição de carga nos íons Ln^{III} para $Q_2 < 0$ (oblato), $Q_2 > 0$ (prolato) e $Q_2 = 0$ (esférico) e (b) dos orbitais 4f para os diferentes valores de m_l .^{18, 19} 11

Figura 10 – Representação (a) da estrutura molecular do complexo tipo “sanduíche” $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{DyPc}_2]$ e (b) das configurações de baixa e alta energia da distribuição da densidade eletrônica do tipo oblato nos orbitais $4f$, considerando o campo cristalino imposto pelo ligante Pc^{2-} . A flecha em verde representa a orientação do momento angular total J .¹⁸...12

Figura 11 – Diagrama de níveis de energia calculado para os multipletos $\pm M_J$ dos complexos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ e Er^{III}). Nesta figura também está representada a estrutura do complexo $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ que apresentou a propriedade de SIM. As esferas em azul são referentes aos átomos de nitrogênio, em verde de carbono, cinza de hidrogênio e a esfera amarela no centro da estrutura representa o íon lantanídeo(III) (Adaptada de Zhang *et al.*).²¹13

Figura 12 – Representação molecular **(a)** do complexo $[\text{Dy}(\text{C}_p^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ e **(b)** da simetria axial da unidade catiônica deste metaloceno.^{22, 23}13

Figura 13 – Representação ORTEP da estrutura do complexo tetranuclear $[\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2\}_2]$, gerada a partir do arquivo CIF disponibilizado no banco de dados cristalográficos de Cambridge (CCDC). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.²⁶14

Figura 14 – Representação da estrutura ORTEP do complexo $[\text{Fe}_2\text{Dy}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$. Para melhor visualização desta molécula, os átomos de hidrogênio e as moléculas dos solventes de cristalização foram omitidos. Esta figura foi gerada a partir do arquivo CIF disponibilizado no banco de dados cristalográficos de Cambridge (CCDC).²⁸15

Figura 15 – Representação da estrutura do polímero de coordenação $[\{\{\text{Cu}(\text{salpn})_2\}_2\text{Dy}(\text{NO})_3(\text{bipy})\}_n]$ (à esquerda) e do *core* deste complexo formado pelos centros de Cu^{II} e Dy^{III} (à direita).16

Figura 16 – Representação da estrutura do complexo $[\text{Fe}(\text{dto})_3\{\text{Dy}(\text{HBpz}_3)_2\}_3]$, com o esquema de numeração dos átomos. As moléculas de solvente não foram desenhadas para facilitar a visualização.²⁹17

Figura 17 – Versatilidade do complexo $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ ($\text{opba} = N,N'$ -1,2-fenilenobis(oxamato)) como bloco construtor na síntese de complexos homo- ou heterometálicos. Na figura, $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$. Adaptado de Novak, M.A. *et al.*⁷19

Figura 18 – Representação da estrutura molecular do complexo tetranuclear $[\text{Fe}_4(\mu\text{-OMe})_6(\text{dpm})_6]$ (“ Fe_4 ”). Nesta estrutura, as setas localizadas sobre os átomos de ferro(III) indicam o sentido do momento magnético individual de cada átomo.³¹19

Figura 19 – Representação da estrutura (a) do complexo tetranuclear "Fe₄" com o alcóxido tripédico derivado do composto 7-(tioacetal)-2,2-bis(hidroximetil)heptan-1-ol (b). Em (c) é apresentado um diagrama da estrutura ancorada na superfície de ouro metálico. Nesta representação as esferas em verde e amarelo indicam os íons ferro(III) e os átomos de enxofre, respectivamente. A flecha em azul corresponde ao momento magnético resultante da molécula.³⁶20

Figura 20 – Representação da estrutura *star-shaped* do complexo [Fe₃Cr(L^R)₂(dpm)₆] e dos ligantes H₃L^R (canto superior esquerdo) e β-dicetonato (canto inferior esquerdo).21

Figura 21 – Representação da estrutura molecular de [Fe₃Cr(L^R)₂(dpm)₆].³⁸ No desenho do lado esquerdo, os átomos de carbono dos alcóxidos tripédicos não foram representados para facilitar a visualização da parte central do complexo.21

Figura 22 – Representação da estrutura de um complexo tetranuclear "Fe₃Ln(L^R)₂(dpm)₆".22

Figura 23 – Representação da estrutura de um complexo tetranuclear do tipo "Ln₃M(ox)₃(bbpen)₃".22

Figura 24 – Mecanismo proposto da reação que utiliza o trietilortoformato como agente desidratante.⁷²34

Figura 25 – Rotas sintéticas desenvolvidas neste trabalho para a obtenção de complexos anidros de Gd^{III} com PrⁱOH, thf ou dme como ligantes.43

Figura 26 – Correlação entre o número de coordenação e o raio iônico em compostos do tipo "LnCl₃(thf)_x".⁶¹ Neste gráfico, o NC igual a 6,5 corresponde à média aritmética entre os NC das unidades catiônica "LnCl₂(thf)₅" e aniônica, "LnCl₄(thf)₂", em um complexo do tipo *trans*-[LnCl₂(thf)₅]*trans*-[LnCl₄(thf)₂].44

Figura 27 – (a) Representação ORTEP da estrutura do produto **1**, com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50 % da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria octaédrica encapuzada deste complexo. Esta figura foi desenhada com o auxílio do *software* Mercury⁸⁰, a partir dos dados cristalográficos.46

Figura 28 – Representação ORTEP das ligações de hidrogênio intramoleculares presentes no produto **1**, com o esquema de numeração de átomos.50

Figura 29 – Representação esquemática evidenciando dos ângulos de ligação α_1 , α_2 , β_1 e β_2 em um complexo binuclear do tipo $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$.	50
Figura 30 – Representação ORTEP das ligações de hidrogênio intermoleculares presentes no produto 1 , com o esquema de numeração de átomos.	51
Figura 31 – (a) Representação ORTEP da estrutura do produto 2 , com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50 % da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria bipiramidal de base pentagonal deste complexo.	53
Figura 32 – (a) Representação ORTEP da estrutura do produto 4 , com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria bipiramidal de base pentagonal deste complexo.	54
Figura 33 – Representação ORTEP da cela unitária do produto 4 .	55
Figura 34 – Em (a) está a representação ORTEP da estrutura do produto 3 , com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50 % da densidade eletrônica em cada átomo. Representação da geometria (b) bipiramidal de base pentagonal da unidade catiônica, $[\text{GdCl}_2(\text{thf})_5]^+$, e (c) octaédrica do ânion $[\text{GdCl}_4(\text{thf})_2]^-$. A representação ORTEP do produto 6 é apresentada no Anexo 1...	56
Figura 35 – Representação dos planos de reflexão no complexo <i>trans</i> - $[\text{GdCl}_2(\text{thf})_5]$ <i>trans</i> - $[\text{GdCl}_4(\text{thf})_2]$. Esta figura foi desenhada com o auxílio do <i>software</i> Diamond ^{92, 93} , a partir dos dados cristalográficos.	58
Figura 36 – Representação ORTEP da cela unitária do produto 3 .	60
Figura 37 – (a) Representação ORTEP da estrutura do produto 5 , com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria bipiramidal pentagonal deste complexo. As representações ORTEP dos produtos 7 e 8 são apresentadas no Anexo 1.	61
Figura 38 – Representação ORTEP da cela unitária do produto 5 .	65
Figura 39 – Distâncias de ligação $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Cl}$ e $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-O}$ versus raios iônicos na classe de complexos $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_2]$.	65

- Figura 40 – Espectro de IV-TF para os cristais do produto **1** em emulsão com óleo mineral, Nujol. As bandas de absorção características do Nujol estão marcadas com asteriscos, como já mencionado no Experimental.66
- Figura 41 – Sobreposição dos espectros de IV-TF para os cristais dos (a) produtos **2 – 4** e **6**, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}67
- Figura 42 – Sobreposição dos espectros de IV-TF para os cristais dos produtos **5**, **7** e **8** com ampliação entre 1950 a 400 cm^{-1} para melhor visualização das bandas nesta região.68
- Figura 43 – Espectros de RPE dos produtos **1 – 5** registrados à temperatura ambiente (conjunto da esquerda) e a 77 K (conjunto da direita), a partir dos sólidos cristalinos pulverizados.69
- Figura 44 – Sobreposição dos espectros simulados (linha vermelha) e experimentais (linha preta) do produto **4** no estado sólido utilizando Hamiltonianos de spin para um sistema (a) axial com alto grau de rombicidade e (b) cúbico.72
- Figura 45 – Sobreposição dos espectros simulados (linha vermelha) e experimentais (linha preta) do produto **5** no estado sólido utilizando Hamiltonianos de spin para um sistema axial.73
- Figura 46 – Espectros de RPE em solução (concentração de Gd^{III} igual a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em PriOH/tolueno (**1**), em thf para os produtos **2 – 4** e em dme para o produto **5** à temperatura ambiente (conjunto à esquerda) e 77 K (conjunto à direita).75
- Figura 47 – Espectros de EPR no modo de absorção dos complexos $[\text{GdCl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{PriOH})_6]$ (**1**) e $[\text{GdCl}_3(\text{dme})_2]$ (**5**) em solução a 77 K. Os círculos em cinza marcados nestes espectros denotam os pontos em que foram obtidos os valores de g76
- Figura 48 – Representação da estrutura *star-shaped* de um complexo do tipo $[\text{MFe}_3(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, do ligante β -dicetonato (canto inferior esquerdo) e do *core* (direita). Os símbolos “O^{tr}” referem-se aos átomos de oxigênio dos alcóxidos tripédicos, os quais se ligam ao íon metálico central, como visto à direita, e também conectam o *core* aos centros metálicos periféricos.77
- Figura 49 – Representação da estrutura *star-shaped* de um complexo do tipo $[\text{LnFe}_3(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$79

- Figura 50 – Representação da estrutura hipotética de um complexo “[Ln(H₃L^{Et})₂][B(X)₄]₃”, cuja unidade catiônica poderia apresentar elevada simetria axial.79
- Figura 51 – (a) Representação ORTEP⁴⁴ da estrutura de [GdCl₂(H₃L^{Et})₂]Cl·MeOH (**9**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria antiprismática quadrada distorcida deste complexo. As representações ORTEP dos produtos **10a** e **11** são apresentadas no Anexo 1.89
- Figura 52 – Representação ORTEP dos complexos (a) [Tb(NO₃)₂(H₃L^{Et})₂]NO₃·0,5·dme e (b) [Tb(NO₃)₂(H₃L^{Et})₂(H₂O)](NO₃)₂, obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.¹⁰⁹93
- Figura 53 – Representação do ângulo de ligação C4–Ln1–C10 e desvio da axialidade na série de complexos do tipo *bis*-quelatos.94
- Figura 54 – Planos aproximados formados pelos átomos Cl1, O2, O5 e O6 (plano 1) e Cl2, O1, O3 e O4 (plano 2) no complexo [GdCl₂(H₃L^{Et})₂]Cl·MeOH (**9**), análogos aos determinados para os produtos **10a** e **11**.95
- Figura 55 – Representação da cela unitária evidenciando as ligações de hidrogênio intermoleculares presentes nos complexos da série [LnCl₂(H₃L^{Et})₂]Cl·MeOH.96
- Figura 56 – (a) Representação ORTEP⁴⁴ da estrutura do complexo binuclear [Dy₂Cl₂(μ–H₂L^{Et})₂(H₃L^{Et})₂]Cl₂·MeOH (**10b**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria antiprismática quadrada distorcida dos centros metálicos no complexo.97
- Figura 57 – Estrutura ORTEP do complexo binuclear [M₂Cl₄(H₂L^{Et})₂] (M^{III} = Cr, V e Ti) sintetizado pela estudante de iniciação científica Carla Krupczak (dados não publicados até o momento).100
- Figura 58 – Representação ORTEP complexos (a) [Ln₂Cl₄(H₂tch)₂(MeCN)₂] (Ln^{III} = Dy, Ho e Yb) e (b) [Ln₂(NO₃)₄(H₂tea)₂] (Ln^{III} = Pr, Gd, Tb, Dy e Ho). Estas figuras foram geradas a partir dos arquivos CIF disponibilizados no banco de dados cristalográficos de Cambridge (CCDC).¹¹²⁻¹¹⁴101
- Figura 59 – Sobreposição dos espectros de IV-TF registrados para os produtos **9** (linha preta), **10a** (linha vermelha) e **11** (linha azul) em óleo mineral.102

Figura 60 – Sobreposição dos espectros de IV-TF dos produtos 10a (linha preta) e 10b (linha vermelha), registrados em emulsão com Nujol.....	103
Figura 61 – Representação da estrutura $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ dos produtos 12 e 13	107
Figura 62 – (a) Representação da estrutura molecular da série isoestrutural de complexos $[\text{Fe}_3\text{Ln}(\text{tea})_2(\text{dpm})_6]$, onde a esfera em amarelo representa o íon lantanídeo(III), em verde os íons ferro(III), azul os átomos de nitrogênio, vermelho os átomos de oxigênio e em cinza os átomos de carbono. Em (b) é apresentada a representação da vista lateral da estrutura. ¹²⁰	108
Figura 63 – Sobreposição dos espectros de IV-TF do produto 14 (linha preta), produto 10a (linha vermelha) e do reagente $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (linha azul). Este último foi registrado ao ar em pastilha de KBr.	110
Figura 64 – Representação estrutural do complexo $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}][(\mu\text{-Ph})_2\text{BPh}_2]$. ¹²²	110
Figura 65 – Representação estrutural dos complexos $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2\text{Ln}(\text{S})]$ ($\text{Ln}^{\text{II}}/\text{S} = \text{Yb}/\text{thf}$ (direita); Eu/glyme (esquerda)). ^{123, 124}	111
Figura 66 – Representação da estrutura do ligante 1,1,1-tris(hidroximetil)fenilmetano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}$), onde Ph = fenila.	112
Figura 67 – Gráfico dos valores mais expressivos de U_{eff} registrados para complexos de disprósio(III) desde 2003 até o momento. ^{20, 22, 58, 126-131}	113
Figura 68 – Representação da estrutura simplificada dos complexos $[\text{Dy}(\text{bbpen})\text{Br}]$ ($\text{H}_2\text{bbpen} = N,N'$ -bis(2-hidroxibenzil)- N,N' -bis(2-metilpiridil)etileno-diamina) (à esquerda) e $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{py})_5]^+$ (à direita), evidenciando algumas distâncias $\text{Dy}^{\text{III}}\text{-L}$ e o ângulo $\text{L-Dy}^{\text{III}}\text{-L}$, juntamente com os valores de U_{eff} (Adaptada de Dey <i>et al.</i>). ¹³	115
Figura 69 – Representações ORTEP das estruturas dos produtos 6 , 7 , 10a e 10b , selecionados para os estudos das propriedades magnéticas, com os esquemas de numeração dos átomos.	116
Figura 70 – Diagrama de desdobramento de níveis de energia para um íon de disprósio(III), considerando a repulsão eletrônica, o acoplamento <i>spin</i> -órbita e o campo cristalino. ¹⁹	118

Figura 71 – Dependência do valor do produto χMT (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) com a temperatura para os produtos 10a (círculos em vermelho) e 10b (pontos em azul).	120
Figura 72 – Diferença ($\Delta\chi MT$) entre os valores de χMT do complexo binuclear $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (10b) e o dobro dos valores medidos para o análogo mononuclear $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (10a), somados ao valor de 25 emu K mol ⁻¹ . O ajuste descrito no texto está representado pela linha em vermelho.....	121
Figura 73 – Representação da configuração das bobinas primária e secundária utilizadas nas medidas de susceptibilidade AC (Adaptado de Villain <i>et al.</i>). ⁸	124
Figura 74 – O gráfico (a) correlaciona a dependência de $\chi M'(\omega)$ com a frequência de oscilação do campo externo na faixa de temperatura entre 1,98 K (em azul) e 5,00 K (em vermelho). Em (b) é apresentada a variação do componente imaginário da susceptibilidade AC ($\chi M''(\omega)$) como uma função da frequência, em diferentes temperaturas e na ausência de um campo estático aplicado para o produto 10a	125
Figura 75 – Dependência da $\chi M''(\omega)$ em função da frequência para 10a , medida na temperatura de 2 K, na presença de diferentes campos estáticos aplicados.	126
Figura 76 – Dependência da (a) $\chi M'(\omega)$ e (b) $\chi M''(\omega)$ em função da frequência em várias temperaturas, com campo estático aplicado de 0,1 T (1 kOe) para o produto 10a	127
Figura 77 – Curvas ajustadas (linhas em vermelho) de dependência de $\chi M''(\omega)$ em função da frequência em várias temperaturas, com campo estático aplicado de 0,1 T (1 kOe) para o produto 10a	127
Figura 78 – Dependência do tempo de relaxação (τ) com temperatura para o produto 10a . A linha verde e a tracejada (vermelho) representam os ajustes feitos.	128
Figura 79 – Dependência de $\chi M''(\omega)$ em função da frequência em várias temperaturas, na ausência de um campo estático, para o complexo $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (10b).	130
Figura 80 – Dependência da $\chi M''(\omega)$ em função da frequência em várias temperaturas, com campo estático aplicado de 0,15 T (1,5 kOe) para o produto 10b	130

Figura 81 – Gráficos da dependência do tempo de relaxação magnética (τ) em função do inverso da temperatura, para os dois processos de relaxação da magnetização exibidos por 10b , juntamente com as curvas de ajuste nos processos (a) lento e (b) rápido.	131
Figura 82 – Dependência do valor do produto χMT (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) com a temperatura para o produto 6	134
Figura 83 – Dependência do valor do produto χMT (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) com a temperatura para o produto 7	134
Figura 84 – (a) Dependência da $\chi M''(\omega)$ em função da frequência para 6 , na presença de diferentes campos estáticos aplicados. Em (b) a dependência de $\chi M(\omega)$ versus frequência em diferentes temperaturas e em (c) a variação de $\chi M'(\omega)$ e $\chi M''(\omega)$ na presença de um campo estático de 1 kOe.	135
Figura 85 – Dependência das componentes (a) $\chi M'(\omega)$ e (b) $\chi M''(\omega)$ em função da frequência para 7 , na presença de um campo de 1 kOe.	136
Figura 86 – Dependência da componente fora de fase da susceptibilidade magnética molar ($\chi M''(\omega)$) com a frequência do campo oscilante na faixa de temperatura entre 1,9 e 6,0 K para o produto 7	137
Figura 87 – Gráficos da dependência do tempo de relaxação magnética (τ) em função do inverso da temperatura, para os dois processos de relaxação lenta da magnetização exibidos para 7 . As linhas vermelhas representam os resultados dos ajustes dos dados experimentais.	138
Figura 88 – Representação da estrutura do pré-ligante <i>N,N'</i> -bis(2-hidroxibenzil)- <i>N,N'</i> -bis(2-metilpiridil)etilenodiamina (H_2bbpen).	140
Figura 89 – Representação da estrutura do complexo $[M(\mu-dto)_3\{Dy(HBpz_3)_2\}_3]$. ²⁹	141
Figura 90 – Representação da estrutura do dímero $[\{Dy(HBpz_3)_2\}_2(\mu-ox)]$. ¹⁴⁶	142
Figura 91 – (a) Formação de solução roxa pela mistura de uma solução aquosa (levemente esverdeada) de $K_3[Fe(ox)_3]$ e de uma solução incolor de $[Gd(bbpen)Cl]$ em metanol. Em (b) está representada a estrutura da unidade catiônica do produto $[Fe(bbpen)]Cl \cdot H_2O$ (17).	152

Figura 92 – Gráfico das constantes de velocidades para a troca de moléculas de água coordenadas em aquacomplexos. No topo da figura estão identificadas as classes de Langford & Gray de diversos íons metálicos (Adaptado de Allakhverdiev *et al.*).¹⁴⁹ 153

Figura 93 – Representação da estrutura do complexo binuclear $[\{Ln(bbpen)\}_2(\mu-ox)] \cdot 4MeOH \cdot 4H_2O$ ($Ln^{III} = Gd$ ou Dy)..... 154

Figura 94 – (a) Representação ORTEP da estrutura do complexo $[Gd(bbpen)Cl]$ (**15**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria bipiramidal de base pentagonal distorcida deste complexo..... 156

Figura 95 – Representação da cela unitária evidenciando as ligações de hidrogênio intermoleculares presentes no complexo $[Gd(bbpen)Cl]$ (**15**)..... 159

Figura 96 – Representação ORTEP da estrutura do complexo $[Fe(bbpen)]Cl \cdot H_2O$ (**17**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo..... 159

Figura 97 – (a) Representação ORTEP da estrutura do complexo binuclear $[\{Gd(bbpen)\}_2(\mu-ox)] \cdot 4MeOH \cdot 4H_2O$ (**20**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria antiprismática quadrada distorcida deste complexo. A representação ORTEP do produto **21** é apresentada no Anexo 1..... 161

Figura 98 – Representação ORTEP das ligações de hidrogênio intermoleculares presentes nos produtos **20** e **21**, com o esquema de numeração de átomos (Códigos de simetria (i): $-x, -y + 1, -z + 1$). 164

Figura 99 – Sobreposição dos espectros de IV-TF registrados para os produtos **15** (linha vermelha), **16** (linha azul) e **17** (linha preta) em óleo mineral (Nujol). 166

Figura 100 – Sobreposição dos espectros de IV-TF registrados para os produtos **20** (linha preta) e **21** (linha vermelha) em óleo mineral. 167

Figura 101 – Representação ORTEP da estrutura do produto **6**..... 185

Figura 102 – Representação ORTEP da estrutura dos produtos (a) **7** e (b) **8**..... 185

Figura 103 – Representação ORTEP da estrutura dos produtos (a) 10a e (b) 11	186
Figura 104 – Representação ORTEP da estrutura do produto 25	186
Figura 105 – Modos vibracionais de um anel benzênico monosubstituído. ¹⁶³	189

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Fluxograma para a síntese do produto 1	36
Esquema 2 – Fluxograma para a obtenção do produto 2	37
Esquema 3 – Fluxograma para a obtenção do produto 3	38
Esquema 4 – Fluxograma para a preparação do produto 7	41
Esquema 5 – Rota sintética em três etapas desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa para a obtenção de complexos $[\text{Fe}_3\text{M}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}$ ou V^{III}). ^{38, 39}	78
Esquema 6 – Fluxograma para a preparação dos produtos 10a e 10b	81
Esquema 7 – Fluxograma para a tentativa de preparação do complexo “ $\text{Fe}_3\text{Gd}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6$ ”	85
Esquema 8 – Representações dos processos Raman (à esquerda) e Orbach (à direita). Nestes diagramas, os símbolos (+1) e (–1) são referentes às componentes M_J do estado fundamental desdobradas devido ao efeito Zeeman, enquanto (+2) e (2*) simbolizam os estados excitados real e virtual, respectivamente (Adaptada de Chandrasekhar, <i>et al.</i>). ¹³	132
Esquema 9 – Representação da reação proposta entre as unidades $[\text{Ln}(\text{bbpen})\text{Cl}]$ e $\text{K}_3[\text{M}(\text{ox})_3]$ (estruturas à esquerda) para a obtenção de um complexo do tipo “ $[\text{M}(\mu\text{-ox})_3\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_3]$ ” (estrutura à direita).....	139
Esquema 10 – Fluxograma para a preparação do complexo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$	145
Esquema 11 – Fluxograma para a preparação do complexo $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	146
Esquema 12 – Fluxograma para a preparação do complexo $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados em todas as etapas deste trabalho e especificações do fabricante.....	30
Tabela 2 – Principais dados cristalográficos e de refinamento das estruturas de $[\text{Gd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$ (1), $[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$ (2) e $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ (4)	47
Tabela 3 – Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para o produto 1	49
Tabela 4 – Dados experimentais dos ângulos α_1 , α_2 , β_1 e β_2 ($^\circ$) e distâncias de ligação $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ (Å) para complexos binucleares do tipo $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$	51
Tabela 5 – Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para o produto 2	52
Tabela 6 – Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para o produto 4	54
Tabela 7 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para <i>trans</i> - $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]$ <i>trans</i> - $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]$ (Ln = Gd (3) e Dy (6))	57
Tabela 8 – Distâncias entre os átomos e os planos 1 e 2 na unidade catiônica nos produtos 3 e 6	58
Tabela 9 – Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para os produtos 3 e 6	59
Tabela 10 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_2]$ (Ln = Gd (5), Dy (7) e Er (8))	62
Tabela 11 – Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para os produtos 5 , 7 e 8	64
Tabela 12 – Parâmetros obtidos a partir dos espectros de RPE, e distâncias entre os centros de Gd^{III} para os produtos 4 e 5	70
Tabela 13 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$, com Ln = Gd (9), Dy (10a) e Er (11)	90
Tabela 14 – Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para os produtos 9 , 10a e 11	92

Tabela 15 – Distâncias (em Å) entre os átomos e os planos calculados 1 e 2 nos produtos 9 , 10a e 11	95
Tabela 16 – Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio dos produtos 9 , 10a e 11 .	96
Tabela 17 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para o complexo binuclear $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (10b).....	98
Tabela 18 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o produto 10b	99
Tabela 19 – Valores de $\chi_{\text{M}}T$ (emu K mol ⁻¹) e μ_{eff} (μ_{B}) medidos para os produtos 9 , 10a e 11 pelo método de Gouy.....	104
Tabela 20 – Variações nas condições de reação entre 10a e o $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	109
Tabela 21 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para os complexos $[\text{Gd}(\text{bbpen})\text{Cl}]$ (15) e $[\text{Fe}(\text{bbpen})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (17).....	157
Tabela 22 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o produto 15	158
Tabela 23 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o produto 17	160
Tabela 24 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para os complexos $[\{\text{Ln}(\text{bbpen})_2(\mu\text{-ox})\}]\cdot 4\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com Ln = Gd ^{III} (20) e Dy ^{III} (21)	162
Tabela 25 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionadas para os complexos $[\{\text{Ln}(\text{bbpen})_2(\mu\text{-ox})\}]\cdot 4\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com Ln = Gd ^{III} (20) e Dy ^{III} (21)	163
Tabela 26 – Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio dos produtos 20 e 21	165
Tabela 27 – Absorções características (em cm ⁻¹) dos produtos 15 , 16 e 17 na região do infravermelho. ^{94, 163}	166
Tabela 28 – Geometrias possíveis para um complexo octacoordenado	187
Tabela 29 – Valores dos desvios de geometria para o produto 20	188
Tabela 30 – Valores dos desvios de geometria para o produto 21	188
Tabela 31 – Disciplinas cursadas pelo aluno durante o doutorado.....	190

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

bipy	4,4'-bipiridina
Bu₄N⁺	cátion tetrabutilamônio
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
C_p^{ttt}	1,2,4-tri-(<i>terc</i> -butil)ciclopentadienila
dme ou glyme	1,2-dimetóxietano
dto²⁻	ditioxalato
RPE	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
H₂bbpen	<i>N,N'</i> -bis(2-hidroxibenzil)- <i>N,N'</i> -bis(2-etilpiridil)etilenodiamina
HBpz⁻	hidrotris(pirazoil)borato
Hdpm	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona
Hfac	hexafluoracetilacetona
H₂hmi	2-hidróxi-3-(metoxifenil)metileno
H₃L^{Et}	1,1,1-tris(hidroximetil)propano
H₃L^{Me}	1,1,1-tris(hidroximetil)metano
H₃L^{Ph}	1,1,1-tris(hidroximetil)fenilmetano
H₂salpn	<i>N,N'</i> -bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina
H₂tch	<i>cis,cis</i> -1,3,5-trihidroxiciclo-hexano
H₂tea	1,1,1-tris(2-hidroxietil)amina
IV-TF	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
LHAC	ligações de hidrogênio assistidas por carga
OBu^t	<i>terc</i> -butóxido
OMe	metóxido
opba	<i>N,N'</i> -1,2-fenilenobis(oxamato)
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot program</i>
ox²⁻	anion oxalato
Pc	ftalocianina
SQUID	Dispositivo superconductor de interferência quântica
teof	trietilortoformato
thf	tetra-hidrofurano
ZFS	zero-field splitting

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

O magnetismo é um campo da Física que há muito tempo vem fascinando e despertando o interesse dos cientistas e da humanidade em decorrência das propriedades magnéticas interessantes que alguns materiais possuem. Dentre as principais aplicações de materiais magnéticos podemos destacar aquelas voltadas para as áreas de geração e distribuição de energia, eletrônica e telecomunicação, medicina, informática, entre outras.¹

Na Química, o estudo do magnetismo associado à presença de elétrons desemparelhados em compostos de coordenação teve início com a magnetoquímica, que consistia em uma ferramenta de uso analítico através da qual era possível estabelecer correlações magnetoestruturais.² Na década de 1980, surgiu uma área de pesquisa relacionada à magnetoquímica, mas mais ampla do que ela, denominada magnetismo molecular. Desde então, estudos interdisciplinares nesta área, especialmente entre a Química e a Física, têm buscado o *design* racional e a síntese de materiais que apresentem propriedades magnéticas distintas e que possam contribuir para um desenvolvimento tecnológico significativo.³

1.1. *Single-Molecule Magnets* (SMM)

Em 1993 Sessoli *et al.*⁴ descreveram as propriedades magnéticas diferenciadas de um complexo de valência mista sintetizado em 1980 por Lis, conhecido como “Mn₁₂Ac” (Figura 1). Este composto, de fórmula molecular [Mn₁₂O₁₂(CH₃CO₂)₁₆(H₂O)₄]·4H₂O·2CH₃CO₂H, contém em sua estrutura oito íons manganês(III) e quatro íons manganês(IV) conectados por pontes oxo e acetato.⁵ Devido ao acoplamento de troca do tipo ferrimagnético existente entre os íons Mn^{III/IV}, o valor de S_{total} é igual a 10, como ilustrado na Figura 1.

A descrição das propriedades magnéticas deste complexo direcionou estudos para uma nova classe de compostos em magnetismo, denominados magnetos de uma molécula ou *Single-Molecule Magnets* (SMM). O complexo da Figura 1 foi, portanto, o primeiro SMM relatado na literatura.

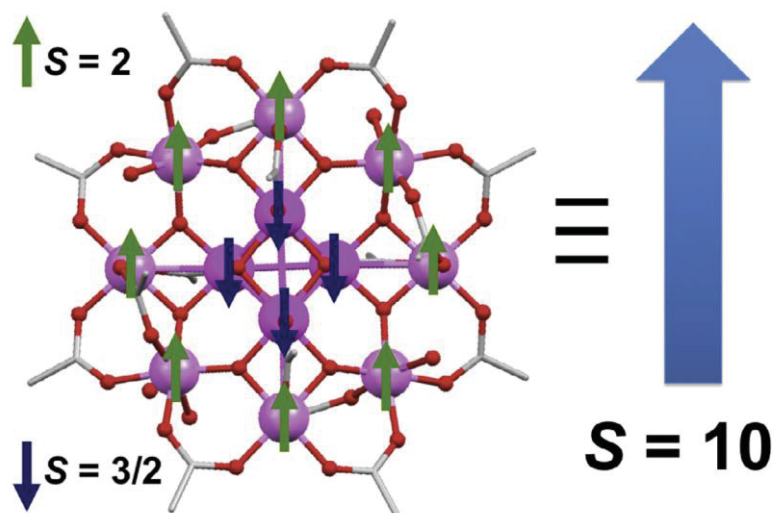


Figura 1 – Representação da estrutura molecular do “Mn₁₂Ac”. Os íons manganês(III) estão representados pelas esferas em roxo que contêm as flechas em verde, enquanto os íons manganês(IV) são representados pelas esferas que contêm as flechas em azul. No lado direito desta figura, a flecha em azul indica a orientação preferencial da magnetização resultante do acoplamento ferrimagnético entre os íons Mn^{III} ($S = 2$) e Mn^{IV} ($S = 3/2$).

Os magnetos de uma molécula descritos até o momento são compostos de coordenação, geralmente polinucleares, contendo íons de metais de transição e/ou lantanídeos, os quais se comunicam entre si, de forma estrutural e magnética, por meio de pontes formadas por íons óxidos, alcóxidos, carboxilatos, entre outros ligantes.

Estas moléculas têm atraído o interesse de pesquisadores devido às suas propriedades magnéticas únicas como a relaxação lenta da magnetização e a histerese (memória) magnética de origem puramente molecular, bem como por exibirem efeitos quânticos como o tunelamento quântico da magnetização. Além disso, estes compostos são caracterizados por possuírem número quântico do momento angular de spin total (S_{total}) geralmente elevado e forte anisotropia magnética, a qual está intimamente relacionada com a cinética lenta da relaxação da magnetização.

A anisotropia magnética está associada ao desdobramento de campo zero no estado fundamental de *spin* dos complexos, resultante por exemplo da interação entre os momentos magnéticos orbital e de *spin* dos elétrons desemparelhados (interação *spin*-órbita). Arranjos e distorções estruturais que conferem determinada simetria aos complexos contribuem para o aumento da anisotropia, como é o caso dos sistemas com simetria axial, onde é gerado um “eixo fácil de magnetização”.^{4, 6, 7}

No caso do “ Mn_{12}Ac ” a existência de um eixo fácil de magnetização (Figura 2a) foi evidenciada quando curvas de magnetização *versus* intensidade de campo aplicado ($M \times H$) revelaram uma direção preferencial de magnetização nos cristais. Nestas curvas (Figura 2b), a magnetização atinge rapidamente a saturação quando o campo magnético é aplicado ao longo de uma direção específica (a direção do eixo fácil), ao passo que se a aplicação ocorre num plano perpendicular a esta direção, conhecido como “plano duro ou plano difícil de magnetização” (Figura 2a), a saturação só é atingida quando o campo atinge intensidades significativamente maiores.⁸

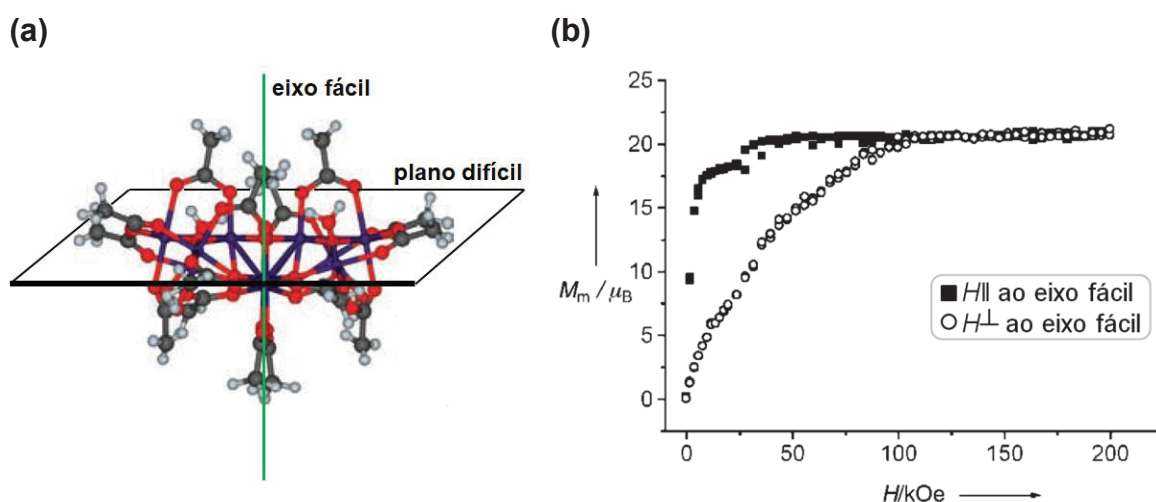


Figura 2 – Em (a) está representado o eixo fácil (linha verde) e o plano difícil de magnetização do “ Mn_{12}Ac ” e em (b) a curva de M *versus* H . (figuras adaptadas de Khlobystov *et al.*).^{8, 9}

O processo da relaxação lenta da magnetização é tradicionalmente exemplificado pelo comportamento de um sistema em resposta à aplicação de um campo magnético externo, como ilustrado no diagrama de poço duplo de potencial da Figura 3.

Neste diagrama, M_s é o número quântico do momento magnético de spin total, que varia na faixa $-S \leq M_s \leq +S$. Na ausência de um campo magnético externo, o sistema se encontra em equilíbrio, situação em que os dois estados M_s de energia mais baixa estão igualmente populados e o sistema apresenta magnetização nula (Figura 3a). A aplicação de um campo magnético externo promove a quebra da degenerescência destes estados (efeito Zeeman), de modo que um deles é estabilizado (menor energia), levando ao aumento na sua população de spins, como ilustrado na Figura 3b.

Quando o campo magnético externo é removido, os estados M_s voltam a ser degenerados (Figura 3c); porém, para que seja restabelecido o equilíbrio por meio da reorientação dos momentos magnéticos de *spin*, a barreira energética entre estes níveis (cuja altura depende do parâmetro de desdobramento de campo zero (D) e do valor de S) deve ser superada. Dependendo da dimensão desta barreira, o processo de reorientação de spins pode ser significativamente lento, como no “Mn₁₂Ac” e em diversos outros magnetos de uma molécula. Alternativamente, após a magnetização do sistema as funções de onda de diferentes estados $\pm M_s$ podem se tornar degeneradas e os momentos magnéticos de spin podem inverter a sua orientação por tunelamento quântico (Figura 3d). Uma consequência direta do fenômeno de tunelamento é a relaxação rápida da magnetização, em cujo caso o comportamento de SMM não é observado.⁴

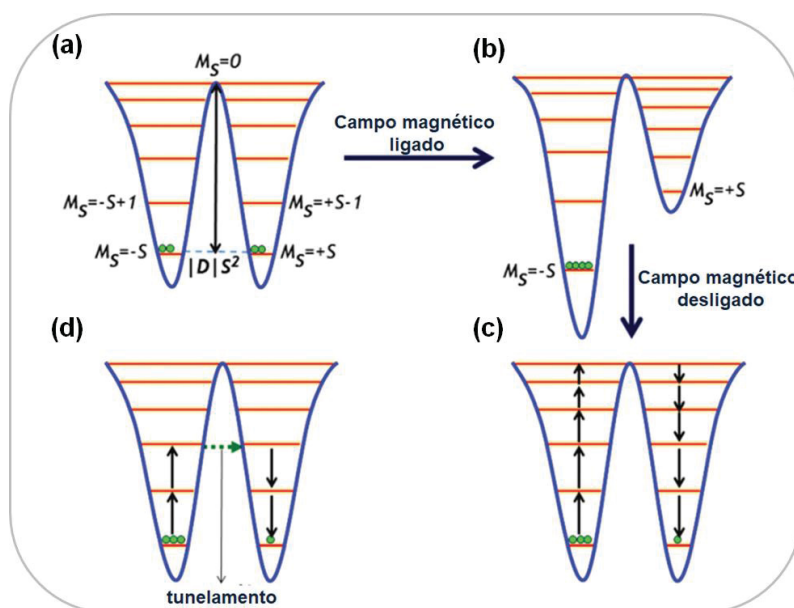


Figura 3 – Representação dos níveis de energia dos estados $\pm M_s$ do estado fundamental de spin na (a) ausência de um campo magnético externo; (b) durante a aplicação do campo magnético promovendo a quebra da degenerescência dos estados M_s ; (c) após a remoção do campo externo. Em (d) está ilustrado o fenômeno do tunelamento quântico presente em alguns sistemas (adaptado de Konar *et al.*).¹⁰

No caso do “Mn₁₂Ac” ($S = 10$), o desdobramento de campo zero (ZFS, do inglês, *Zero Field Splitting*) evidencia 21 níveis de energia com M_s variando de -10 a $+10$ (Figura 4). A altura da barreira energética para a inversão da magnetização é dada por $\Delta E = |D|S^2$ para valores de S inteiros, onde D é o parâmetro de desdobramento de campo zero axial. Quando D é negativo, os níveis energéticos

com os maiores valores de $+S_z$ e $-S_z$ (maiores valores de $|M_S|$) correspondem ao estado fundamental, como representado na Figura 4 a seguir.

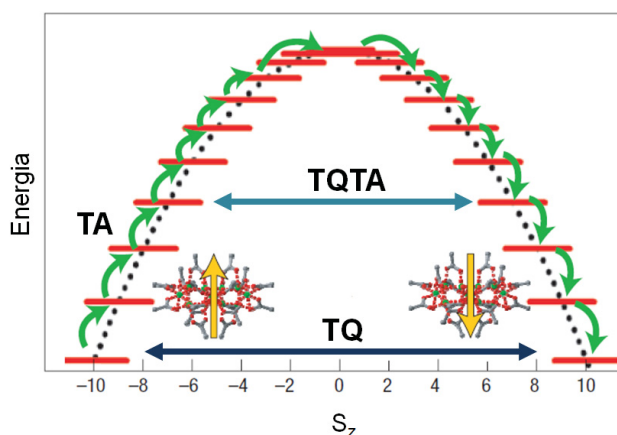


Figura 4 – Representação esquemática do diagrama de níveis de energia para a inversão da magnetização de uma molécula com $S_{\text{total}} = 10$. Nesta figura são indicadas, pelas setas em azul, situações de relaxação por tunelamento quântico (TQ) e tunelamento quântico termicamente ativado (TQTA) (adaptado de Bogani & Wernsdorfer).¹¹

Após a remoção do campo magnético externo, a reorientação dos momentos magnéticos de *spin* e, conseqüentemente, a relaxação da magnetização podem ocorrer por uma variedade de mecanismos. Um deles é o tunelamento quântico (TQ), no qual o sentido da magnetização entre os estados $+S_z$ e $-S_z$ é invertido sem que a barreira dada por $\Delta E = |D| S^2$ seja superada. Outro processo, chamado tunelamento quântico termicamente ativado (TQTA), ocorre quando uma molécula, por exemplo o “Mn₁₂Ac”, com *spin-up* é ativada termicamente de um nível de menor energia para outro superior, facilitando o tunelamento para o estado *spin-down*.^{11, 12}

Se a relaxação ocorre por um processo térmico, ou seja, por absorção de energia térmica até o cruzamento da barreira representada pelo estado excitado mais alto, a dinâmica da relaxação pode ser descrita pela lei de Arrhenius, conforme a Equação 1:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 1}$$

onde τ , ΔE , T e k_B são tempo de relaxação, altura da barreira de energia para a inversão da magnetização do sistema, temperatura absoluta e constante de

Boltzmann, respectivamente. Para a molécula de “Mn₁₂Ac”, o valor obtido de τ_0 (fator pré-exponencial) foi de $2,1 \times 10^{-7}$ s e de ΔE foi igual a 50 cm^{-1} .^{8, 12} Por outro lado, uma vez que mecanismos múltiplos de relaxação usualmente coexistem para um mesmo magneto molecular, a expressão do tempo de relaxação pode tornar-se consideravelmente mais complexa.¹³

Mecanismos como TQ e TQTA (Figura 4) funcionam como “atalhos” do processo térmico numa dada temperatura – especialmente na região das temperaturas mais baixas – e por isso reduzem significativamente a barreira de energia, acelerando a relaxação. Para aumentar a eficiência de um SMM, esses processos de relaxação, especialmente TQ, devem ser suprimidos tão eficientemente quanto possível. Este objetivo pode ser atingido (a) por modulação do campo ligante para aumentar a simetria e conseqüentemente a anisotropia axial, evitando distorções que misturam funções de onda e forçando a ocorrência da relaxação através dos estados excitados mais altos; (b) pela aplicação de um campo magnético (estático) externo, para remover a degenerescência dos estados $\pm M_S$ do estado fundamental e evitar o tunelamento; e (c) por diluição magnética, para remover as interações dipolares entre os centros paramagnéticos na rede cristalina e as interações hiperfinas com os *spins* nucleares que também são fontes de relaxação.¹³

Outra característica dos magnetos de uma molécula é a ocorrência de histerese magnética de origem molecular, evidenciada pela primeira vez nos estudos com “Mn₁₂Ac”. O comportamento histerético clássico é bem conhecido e explorado em magnetos convencionais e é, em linhas gerais, representado na Figura 5. À medida que um material magneticamente responsivo é submetido a um campo externo gradativamente mais forte, a sua magnetização aumenta até atingir um valor máximo que é conhecido como magnetização de saturação (M_S). Depois disso, mesmo quando a intensidade do campo magnético é reduzida a zero, esse material retém magnetização (magnetização remanente, M_R), ou seja, permanece magnetizado mesmo na ausência de campo externo. A curva de histerese apresentada na Figura 5 mostra ainda que, nesses magnetos convencionais, a magnetização pode retornar a zero às custas da aplicação de campo externo no sentido inverso ao original, chamado campo coercivo (H_C). O ciclo representado abaixo evidencia que a magnetização do material apresenta valores distintos na mesma intensidade de campo externo, dependendo da forma com que este campo

foi aplicado, ou seja, do histórico da amostra. Este comportamento está na origem da chamada “memória magnética” do material.⁸

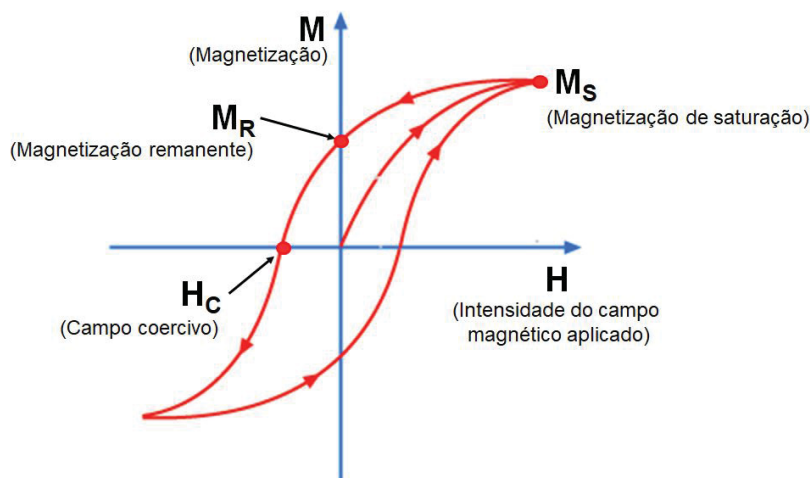


Figura 5 – Representação de uma curva de histerese para um magneto convencional, obtido a partir da aplicação de um campo magnético externo (figura adaptada da Web).¹⁴

Os valores de H_C são tradicionalmente empregados para classificar magnetos em “duros” e “macios”. Por exemplo, em magnetos duros os valores elevados de H_C resultam num ciclo de histerese largo, o que significa que é necessário um campo coercivo muito alto para desmagnetizar o material. Por outro lado, magnetos macios possuem curvas de histerese estreitas com baixos valores de H_C . Esta é uma informação relevante do ponto de vista da aplicação pois, por exemplo, magnetos duros são úteis em dispositivos de armazenamento de informação, pois eles podem manter a informação na ausência do campo externo.⁸

A aparência da curva de histerese magnética é dependente também da temperatura e da velocidade de varredura do campo externo em que a análise é conduzida. Estes estudos permitem determinar a temperatura, chamada de temperatura de bloqueio (T_B), abaixo da qual a inversão da magnetização do sistema é bloqueada. No caso de magnetos de uma molécula (SMM), este é um parâmetro usualmente empregado para comparações acerca do potencial de aplicabilidade de diferentes sistemas.^{8, 13}

Para a molécula de “ $Mn_{12}Ac$ ”, estudos pioneiros registraram curvas de histerese com variação de temperatura que apresentaram “degraus” (mudanças bruscas na magnetização) em determinadas intensidades de campo (Figura 6). A

existência desses degraus, nos quais a desmagnetização do material é mais rápida, foi atribuída ao mecanismo de relaxação por tunelamento quântico.¹²

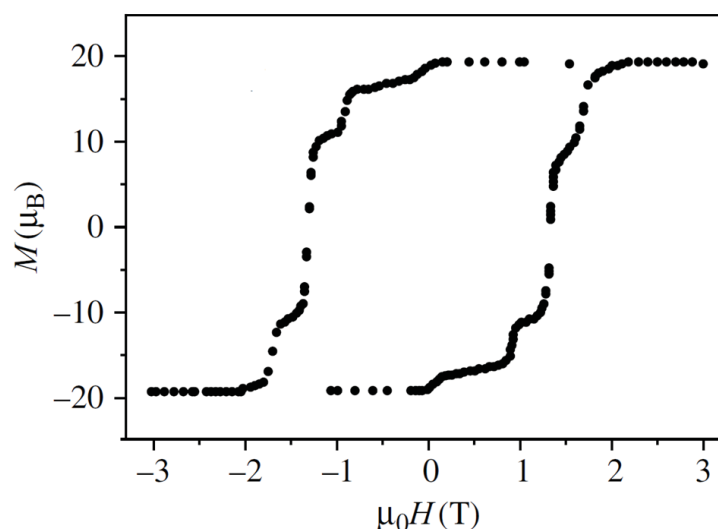


Figura 6 – Curva de histerese registrada para o “Mn₁₂Ac”.⁸

Atualmente, a busca por compostos com propriedades de SMM e que apresentem (i) T_B tão próxima quanto possível da temperatura ambiente, (ii) elevada barreira energética efetiva para a relaxação da magnetização (U_{eff}) e (iii) histerese magnética tem sido um campo de pesquisa bastante atrativo e desafiador. Além do uso de íons de metais do bloco d para a construção de moléculas com tais propriedades, íons lantanídeos(III) têm também atraído interesse, pois podem apresentar propriedades magnéticas diferenciadas, como será discutido a seguir.

1.2. Complexos de lantanídeos com propriedade de SMM ou de SIM (*Single-Ion Magnets*)

As propriedades magnéticas dos íons lantanídeos devem-se aos elétrons desemparelhados nos orbitais $4f$, os quais estão localizados na parte mais interna da eletrosfera e protegidos pelos orbitais $5s$ e $5p$ preenchidos (Figura 7). Na formação de compostos contendo estes íons, a sobreposição entre os orbitais $4f$ e os orbitais de valência dos ligantes não é efetiva, o que a torna a ligação Ln–ligante uma interação basicamente eletrostática com caráter predominantemente iônico.¹⁵

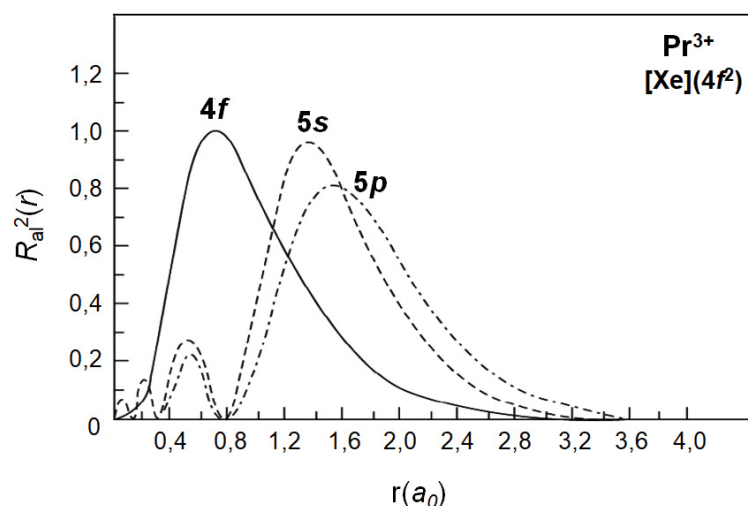


Figura 7 – Gráfico da distribuição radial dos orbitais 4f, 5s e 5p para o íon Pr^{3+} .¹⁵

Desta forma, o comportamento magnético dos íons lantanídeos é pouco afetado pelo seu ambiente de coordenação, de modo que as suas propriedades podem frequentemente ser interpretadas como as de um íon livre Ln^{III} .¹⁷ Tais propriedades podem ser compreendidas ao analisarmos a estrutura eletrônica destes íons e os fatores que determinam o desdobramento dos seus níveis de energia, como representado na Figura 8 a seguir:

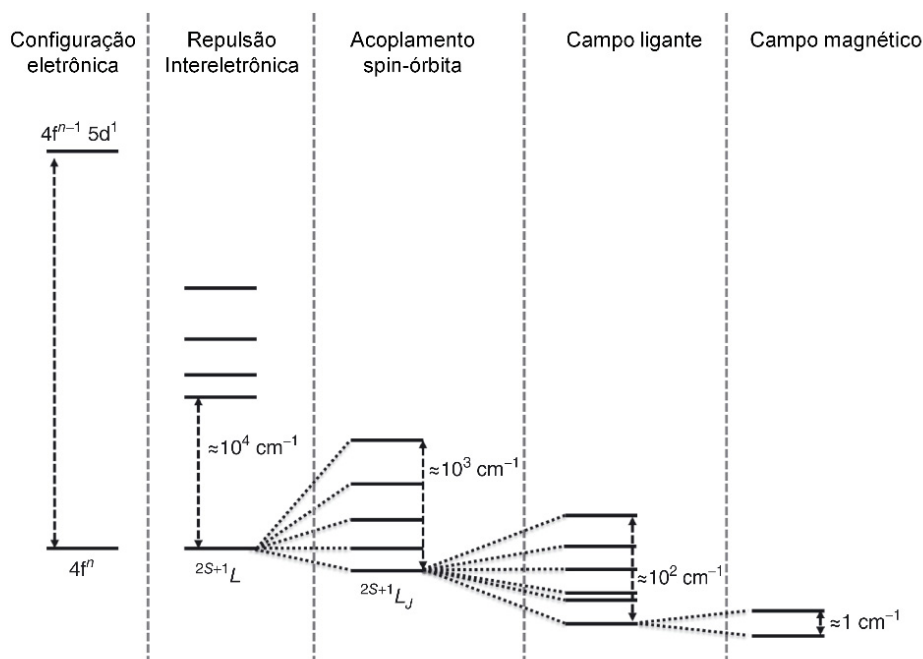


Figura 8 – Diagrama de níveis de energia para um íon Ln^{III} sob o efeito da repulsão eletrônica, acoplamento spin-órbita, campo ligante e campo magnético. Nesta representação, o efeito do campo magnético foi estimado assumindo que $H = 1\text{T}$.¹⁷

Como pode ser observado no diagrama da Figura 8, a degenerescência dos orbitais $4f$ é quebrada inicialmente pelo efeito da repulsão intereletrônica no íon livre, gerando termos cujas energias são diferenciadas pelos valores dos números quânticos de momento angular, L e S (acoplamento Russel-Saunders). O acoplamento spin-órbita promove a divisão desses termos em multipletos $^{2S+1}L_J$ ($|L - S| \leq J \leq |L + S|$) em que cada multiplete é caracterizado por um momento angular total, \vec{J} . Na presença do campo eletrostático produzido pelos ligantes, a degenerescência desses multipletos $^{2S+1}L_J$ é removida, produzindo os chamados subníveis Stark. Finalmente, quando um campo magnético externo é aplicado sobre o sistema, os estados $\pm M_J$, em que $-J \leq M_J \leq +J$, são desdobrados.¹⁷

Características tais como o elevado momento angular orbital (\vec{L}), o forte acoplamento spin-órbita (na ordem de 10^3 cm^{-1}) e uma elevada anisotropia magnética levaram muitos pesquisadores a investigar as propriedades magnéticas de complexos contendo íons lantanídeos(III)

A origem da anisotropia destes íons pode ser explicada pelo modelo *single-ion*, o qual se baseia na dependência angular da distribuição de carga nos orbitais $4f$. As situações-limite correspondem aos formatos prolato (axialmente alongado), oblato (equatorialmente expandido) ou esférico da nuvem de densidade eletrônica (Figura 9a). Por exemplo, o orbital $4f_{x(x^2 - 3y^2)}$ (Figura 9b) é oblato, então um íon que possui somente um elétron neste orbital no estado fundamental, como é o caso do íon Ce^{III} , irá apresentar densidade eletrônica no formato oblato.¹⁸

Neste mesmo contexto, as formas básicas dos estados J de energia mais baixa de íons $4f$ podem ser descritas matematicamente pelo momento de quadrupolo elétrico ($\overrightarrow{Q_2}$) da nuvem de carga, que apresenta uma forte dependência angular nos orbitais $4f$. O valor de Q_2 é uma medida do desvio da distribuição de carga eletrônica em relação à simetria esférica, e o seu sinal está associado ao formato desta distribuição. Íons que apresentam $Q_2 > 0$ são prolatos, como é o caso do Pm^{III} , Sm^{III} , Eu^{III} , Er^{III} , Tm^{III} e Yb^{III} . Por outro lado, os íons Ce^{III} , Pr^{III} , Nd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} e Ho^{III} possuem $Q_2 < 0$ e uma distribuição de carga de formato oblato, enquanto o íon Gd^{III} é o único com $Q_2 = 0$ e que, portanto, é esférico (Figura 9a).¹⁹

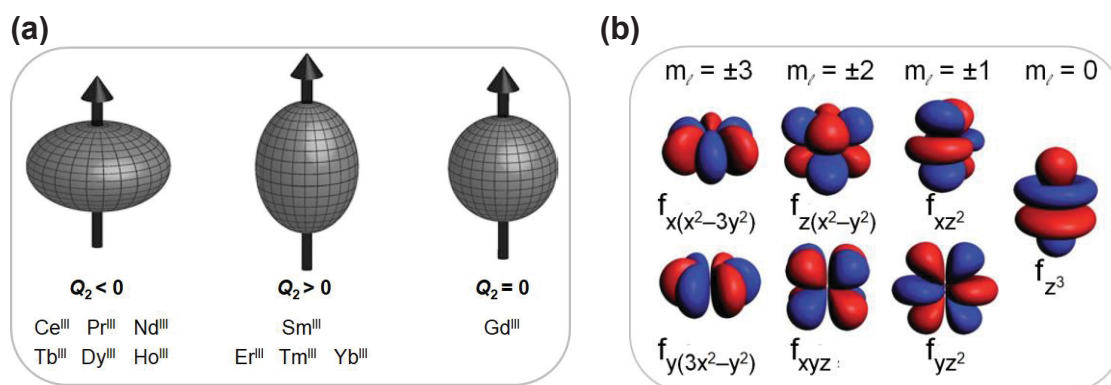


Figura 9 – (a) Representações da distribuição de carga nos íons Ln^{III} para $Q_2 < 0$ (oblato), $Q_2 > 0$ (prolato) e $Q_2 = 0$ (esférico) e (b) dos orbitais 4f para os diferentes valores de m_J .^{18, 19}

Com base nestes conceitos, é (em princípio) possível maximizar a anisotropia magnética de complexos de íon lantanídeos pela modulação do campo cristalino, ou seja, a partir da escolha de ligantes com características estruturais específicas. Para maximizar a anisotropia de um íon oblato como o Dy^{III}, por exemplo, deve-se colocá-lo num campo cristalino cuja densidade eletrônica esteja concentrada acima ou abaixo do plano xy (ou seja, fora desse plano), como no caso de complexos do tipo sanduíche (Figura 10).¹⁸ Este tipo de campo cristalino minimiza os contatos repulsivos entre as nuvens eletrônicas do ligante e dos elétrons 4f, estabilizando o estado de maior valor de M_J (Figura 10b, \vec{J} paralelo ao eixo molecular) e fazendo com que o complexo seja um forte candidato a SIM (*Single-Ion Magnet*).

Coerentemente, um dos primeiros complexos de lantanídeos(III) com propriedades de SIM foi relatado por Ishikawa *et al.* em 2003, e contém duas unidades de ftalocianina desprotonadas coordenadas a um íon disprósio(III), [Bu₄N][DyPc₂] (H₂Pc = ftalocianina), Figura 10a. Neste complexo, o campo cristalino gerado pelo ligante (representado pelas esferas em amarelo na figura), dá origem a um estado fundamental de spin onde existem duas orientações limites de \vec{J} , paralela (M_J maior) ou perpendicular ao campo aplicado, representadas pelas flechas em verde na Figura 10b. Na configuração de maior valor de M_J (\vec{J} coincidente com o eixo molecular), a repulsão entre o ligante e a nuvem eletrônica nos orbitais 4f é mais baixa, gerando os dois estados $\pm M_J$ degenerados de menor energia representados na Figura 10b, minimizando o *quenching* do momento angular orbital pelo campo cristalino. Por outro lado, a orientação correspondente ao menor valor de M_J (menor \vec{J}_z) dá origem a uma interação Dy–Pc fortemente

repulsiva e conseqüentemente gera um estado de energia mais alta, como aquele ilustrado na parte superior da Figura 10b.^{18, 20}

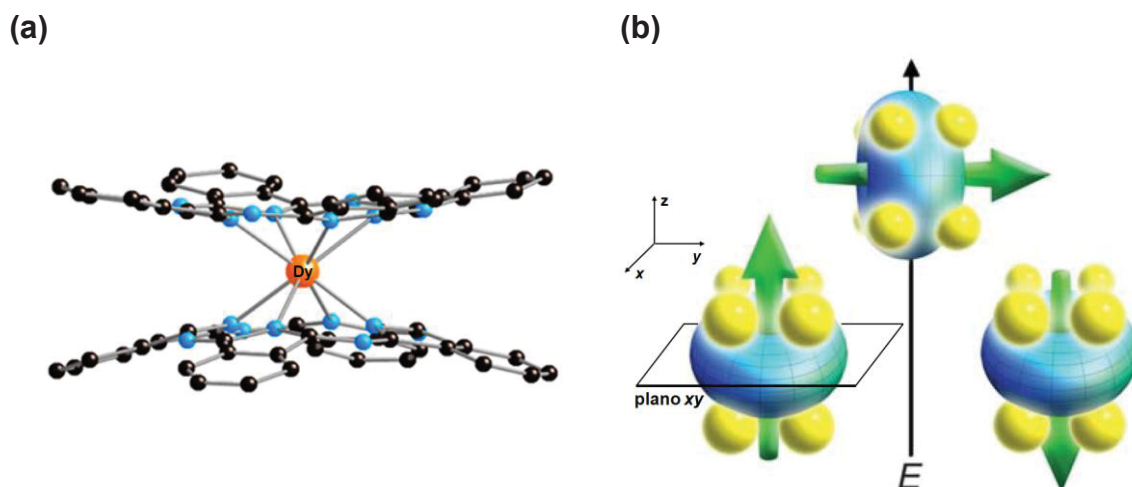


Figura 10 – Representação (a) da estrutura molecular do complexo tipo “sanduíche” $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{DyPc}_2]$ e (b) das configurações de baixa e alta energia da distribuição da densidade eletrônica do tipo oblato nos orbitais 4f, considerando o campo cristalino imposto pelo ligante Pc^{2-} . A flecha em verde representa a orientação do momento angular total \vec{J} .¹⁸

Para o complexo da Figura 10a, medidas de susceptibilidade magnética revelaram relaxação lenta da magnetização com uma barreira energética (U_{eff}) igual a 230 cm^{-1} , que é muito mais alta do que a observada para o “ Mn_{12}Ac ” (42 cm^{-1}).²⁰ O parâmetro U_{eff} , denominado “barreira energética efetiva”, é obtido experimentalmente e tem valor inferior ao da barreira de reversão de spin calculada a partir dos valores de S e D (Figura 3a), devido à ocorrência de tunelamento quântico da magnetização.

Outro exemplo que reforça a importância do formato da distribuição de carga eletrônica do íon lantanídeo(III) nas propriedades magnéticas é a série de complexos do tipo $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}$ e Er) (Figura 11). Nestes compostos mononucleares, o complexo de érbio(III) se comporta como um SIM com U_{eff} igual a 85 cm^{-1} e τ_0 de $9,33 \times 10^{-9} \text{ s}$, enquanto o análogo com disprósio(III) não apresenta propriedades de SIM. Neste caso, o formato prolato do Er^{III} é compatível com a coordenação equatorial dos ligantes $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$, maximizando a anisotropia axial do complexo, além de estabilizar os elevados valores de $M_J = \pm 15/2$ no estado fundamental (Figura 11).²¹

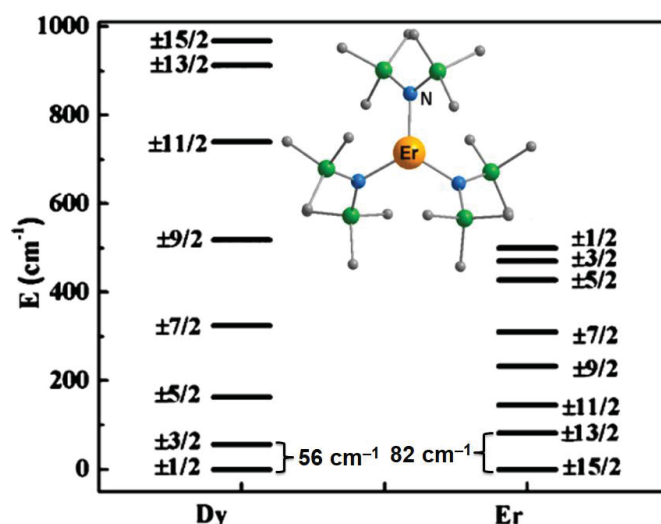


Figura 11 – Diagrama de níveis de energia calculado para os multipletos $\pm M_J$ dos complexos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ e Er^{III}). Nesta figura também está representada a estrutura do complexo $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ que apresentou a propriedade de SIM. As esferas em azul são referentes aos átomos de nitrogênio, em verde de carbono, cinza de hidrogênio e a esfera amarela no centro da estrutura representa o íon lantanídeo(III) (Adaptada de Zhang *et al.*).²¹

Recentemente, dois grupos de pesquisa diferentes relataram a síntese de um metalloceno de disprosio(III), o $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, onde $(\text{Cp}^{\text{ttt}})^- = 1,2,4\text{-tri-(terc-butil)ciclopentadienila}$ (Figura 12a), com U_{eff} igual a 1277 cm^{-1} , T_B de 60 K e presença de histerese magnética. Até o momento, esta é a barreira energética efetiva mais alta para a inversão da magnetização registrada para um magneto *single-ion* e se deve principalmente à elevada simetria axial (Figura 12b) do complexo e à sua estrutura eletrônica caracterizada por valores de M_J bem definidos, ou seja, não há nenhuma mistura entre eles no estado fundamental ou nos estados excitados.^{22, 23}

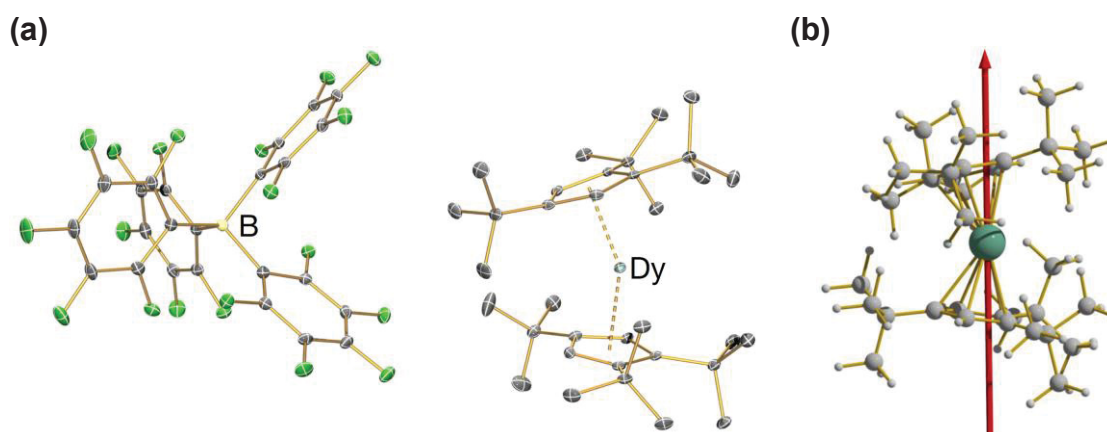


Figura 12 – Representação molecular (a) do complexo $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ e (b) da simetria axial da unidade catiônica deste metalloceno.^{22, 23}

É neste contexto de busca de novos complexos que possuam propriedades de SMM ou de SIM que esta tese de doutorado se insere. Um dos nossos principais interesses por íons lantanídeos, tais como gadolínio(III), disprósio(III) e érbio(III), reside na possibilidade de correlação magnetoestrutural à luz da simetria dos complexos e do formato da distribuição de carga eletrônica nestes íons. Além disso, eles são interessantes pelo elevado número de coordenação que complexos metálicos contendo estes íons podem alcançar, e pelo fato deles poderem contribuir para o aumento dos valores do parâmetro de desdobramento de campo zero axial (D) e/ou do J_{total} dos produtos de síntese.²⁴

1.3. Complexos heterometálicos 3d-4f

No início dos anos 2000 teve início a busca por magnetos unimoleculares heterometálicos 3d-4f com o objetivo de aumentar a anisotropia dos complexos obtidos até aquele momento, uma vez que alguns metais do bloco d , tais como manganês(III), cobalto(II) e níquel(II) já eram conhecidos por apresentar elevada anisotropia axial.²⁵ Neste contexto, o primeiro SMM 3d-4f foi reportado em 2004 por Matsumoto *et al.*, e trata-se de um complexo tetranuclear de cobre(II) e lantanídeo(III) (Figura 13), $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}$ ou Dy ; $\text{H}_3\text{L} = 1$ -(2-hidroxibenzamido)-2-(2-hidroxi-3-metoxibenzilidenamino)etano; $\text{Hfac} = \text{hexafluoracetilacetona}$).^{26, 27}

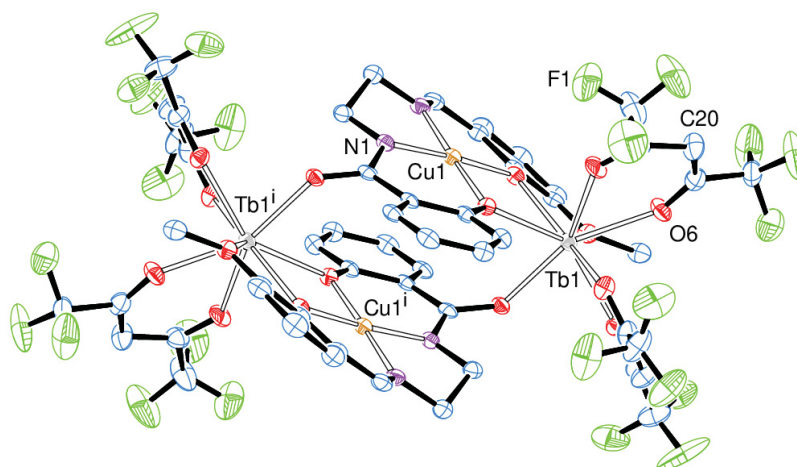


Figura 13 – Representação ORTEP da estrutura do complexo tetranuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$, gerada a partir do arquivo CIF disponibilizado no banco de dados cristalográficos de Cambridge (CCDC). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.²⁶

No complexo com térbio(III), $[\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2\}_2]$ (Figura 13), foi possível detectar uma interação de troca ferromagnética entre os centros metálicos, além da relaxação lenta da magnetização em temperaturas abaixo de 1,8 K, com barreira U_{eff} igual a $14,7 \text{ cm}^{-1}$.²⁷

Em 2014, Chibotaru *et al.* relataram a síntese, *via* auto-montagem, de um complexo trinuclear que contém em sua estrutura dois centros de ferro(II) e um de disprósio(III) (Figura 14), de fórmula molecular $[\text{Fe}_2\text{Dy}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = 2,2',2''\text{-}(((\text{nitrilotris}(\text{etanol-2,1-diil}))\text{tris}(\text{azanodiil}))\text{tris}(\text{metileno})\text{tris}(4\text{-clorofenol}))$). Na estrutura deste complexo, os centros de Fe^{II} estão localizados em ambientes de coordenação diferentes, sendo eles octaédrico e trigonal prismático distorcidos, enquanto o íon de Dy^{III} heptacoordenado possui geometria bipiramidal pentagonal levemente distorcida (Figura 14).²⁸

Este complexo possui o maior valor de barreira energética U_{eff} (319 cm^{-1}) registrada até o momento para um sistema heterometálico $3d\text{-}4f$, que é atribuída a uma elevada anisotropia uniaxial imposta pela presença do íon disprósio(III).²⁸

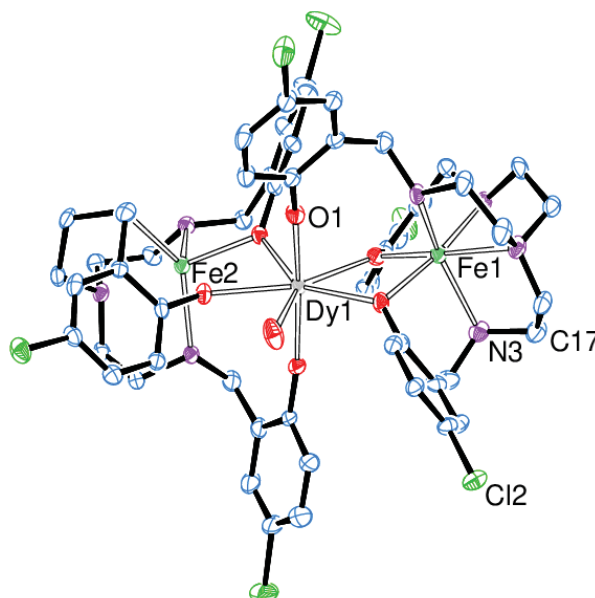


Figura 14 – Representação da estrutura ORTEP do complexo $[\text{Fe}_2\text{Dy}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$. Para melhor visualização desta molécula, os átomos de hidrogênio e as moléculas dos solventes de cristalização foram omitidos. Esta figura foi gerada a partir do arquivo CIF disponibilizado no banco de dados cristalográficos de Cambridge (CCDC).²⁸

Além da anisotropia magnética, uma característica da maioria dos complexos heterometálicos $3d\text{-}4f$ é a presença de um fraco acoplamento magnético entre os centros metálicos. Alguns fatores, tais como a localização dos elétrons $4f$

em camadas internas no íon lantanídeo e a distância entre os centros metálicos, que é modulada pela natureza dos ligantes em ponte, contribuem para esse fraco acoplamento em arcabouços bi- ou polinucleares. Com o objetivo de superar este problema, pesquisadores têm concentrado esforços na síntese de complexos com pontes que possibilitem uma comunicação magnética mais efetiva entre os centros metálicos, com o uso de pontes oxo, por exemplo.²⁵

Em um estudo recente relatado por Ishida *et al.* para uma série de complexos trinucleares de cobre(II) e disprosio(III) com comportamento de SMM, foi possível estabelecer uma correlação magnetoestrutural entre as distâncias entre os centros metálicos e o acoplamento magnético. Para isso foram preparados três complexos: $[\{\text{Cu}(\text{salpn})_2(\text{Me}(\text{CO})\text{Me})_2\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})\}]$, $[\{\text{Cu}(\text{salpn})_2\}_2\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{MeOH}$ e $[\{\{\text{Cu}(\text{salpn})_2\}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{bipy})\}_n]\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (H_2salpn (N,N' -bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina e bipy = 4,4'-bipiridina). Foi observado que em todos os complexos o acoplamento entre os centros metálicos é do tipo ferromagnético, especialmente no polímero de coordenação (Figura 15), que apresentou a menor distância $\text{Dy}^{\text{III}}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ (3,30 Å *versus* 3,33 e 3,36 Å nos demais complexos da série). Em decorrência disso, este complexo possui um valor levemente maior da constante de acoplamento $J_{\text{Dy}-\text{Cu}}$ (1,56 cm^{-1}) em relação aos demais (1,26 e 1,24 cm^{-1}).

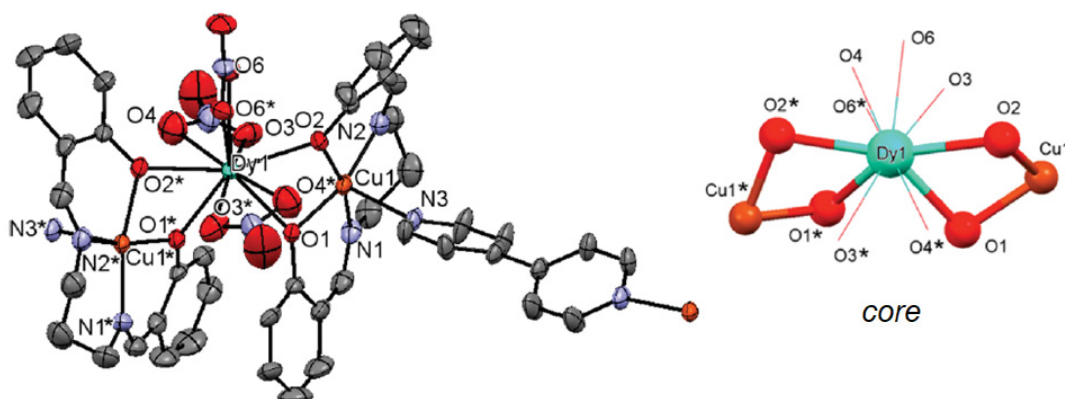


Figura 15 – Representação da estrutura do polímero de coordenação $[\{\{\text{Cu}(\text{salpn})_2\}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})\}_n]$ (à esquerda) e do *core* deste complexo formado pelos centros de Cu^{II} e Dy^{III} (à direita).

Dentre os sistemas de nuclearidade mais alta, destacam-se aqueles com quatro centros metálicos com uma topologia triangular ou *star-shaped* e que são de interesse deste trabalho. Neste contexto, foram relatados por Guo *et al.*²⁹ dois complexos do tipo “ $\text{M}^{\text{III}}\text{Dy}^{\text{III}}_3$ ” (M = Fe ou Co) (Figura 16) com fórmula molecular

$[M(dto)_3\{Dy(HBpz_3)_2\}_3] \cdot 4CH_3CN \cdot 2CH_2Cl_2$ ($HBpz^-$ = hidrotris(pirazoil)borato e dto^{2-} = ditioalato) que apresentaram a propriedade de SMM. Neste arcabouço, a unidade central é formada por um complexo aniônico do tipo $[M(dto)_3]^{3-}$ com geometria octaédrica, enquanto as posições periféricas são ocupadas por unidades do complexo octacoordenado $[Dy(HBpz_3)_2]^+$, com geometria antiprismática quadrada.

É interessante ressaltar que, no “ $Co^{III}Dy^{III}_3$ ”, a presença do íon diamagnético de cobalto(III) não interfere na relaxação lenta da magnetização do complexo, uma vez que os íons disprósio(III) encontram-se isolados magneticamente na rede cristalina.²⁹ Neste caso, a preparação de análogos contendo íons diamagnéticos de lantanídeos ou metais de transição, como é o caso do “ $Co^{III}Dy^{III}_3$ ”, é uma estratégia muito elegante para verificar a contribuição dos íons paramagnéticos para a anisotropia do sistema.²⁵

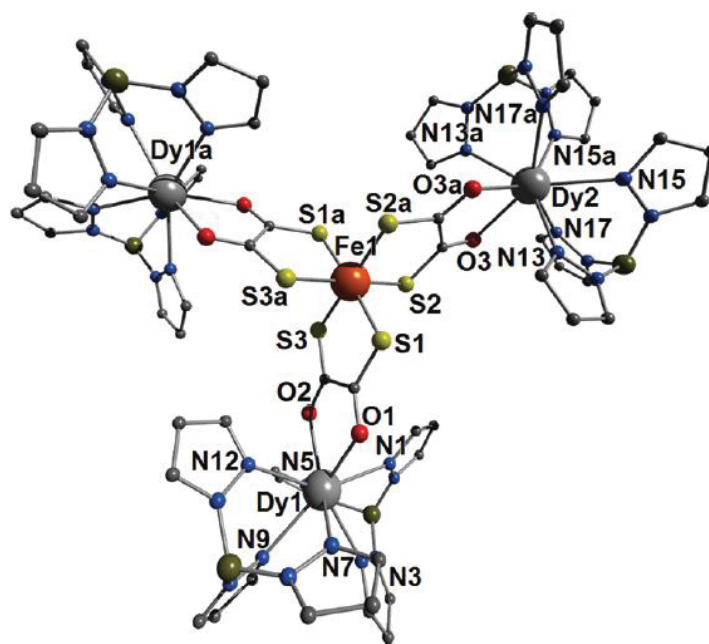


Figura 16 – Representação da estrutura do complexo $[Fe(dto)_3\{Dy(HBpz_3)_2\}_3]$, com o esquema de numeração dos átomos. As moléculas de solvente não foram desenhadas para facilitar a visualização.²⁹

Apesar de serem sistemas muito interessantes do ponto de vista estrutural e de propriedades magnéticas, a síntese destes complexos heterometálicos *d-f* ainda é um problema a ser superado. Por exemplo, na síntese do $[Fe(dto)_3\{Dy(HBpz_3)_2\}_3]$ (Figura 16), baseada em uma metodologia *one-pot*, o rendimento é de apenas 12 %. Este baixo rendimento pode estar associado à dificuldade de interação entre as espécies em solução para a montagem do

agregado tetranuclear e/ou à ocorrência de uma mistura de diversos produtos no meio reacional.²⁹

Assim como na química heterometálica envolvendo apenas metais do bloco *d*, a síntese de complexos 3*d*-4*f* também é bastante desafiadora, uma vez que a escolha dos ligantes e da metodologia de síntese devem ser cautelosas para que a formação do produto heterometálico seja favorecida. Neste trabalho de doutorado, foram feitas diversas tentativas de preparação de complexos heterometálicos envolvendo íons lantanídeos(III) e alguns metais do bloco *d*, tais como Cr^{III}, Fe^{III} e Co^{III}, com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas destes complexos bem como estabelecer correlações magnetoestruturais. Neste caso, os sistemas de interesse são complexos tetranucleares do tipo *star-shaped*, os quais serão apresentados a seguir.

1.4. Sistemas de interesse neste trabalho

Dentre as metodologias sintéticas adotadas para a preparação de magnetos de uma molécula pode-se destacar a automontagem (*self-assembly*) molecular, a qual não permite um controle sintético fino.^{30, 31} Uma alternativa que tem sido adotada e que permite um controle reacional mais racional é a síntese modular. Nesta metodologia, é possível a obtenção de topologias ou arquiteturas moleculares pré-planejadas, pois nela complexos metálicos mono- ou binucleares são utilizados como ligantes ou blocos construtores, os quais são combinados para gerar os produtos de interesse.³⁰ Nesse contexto, complexos contendo ligantes do tipo oxamato, por exemplo, são amplamente utilizados para a obtenção de estruturas homo- ou heteronucleares como aquelas apresentadas na Figura 17 a seguir.^{32, 33}

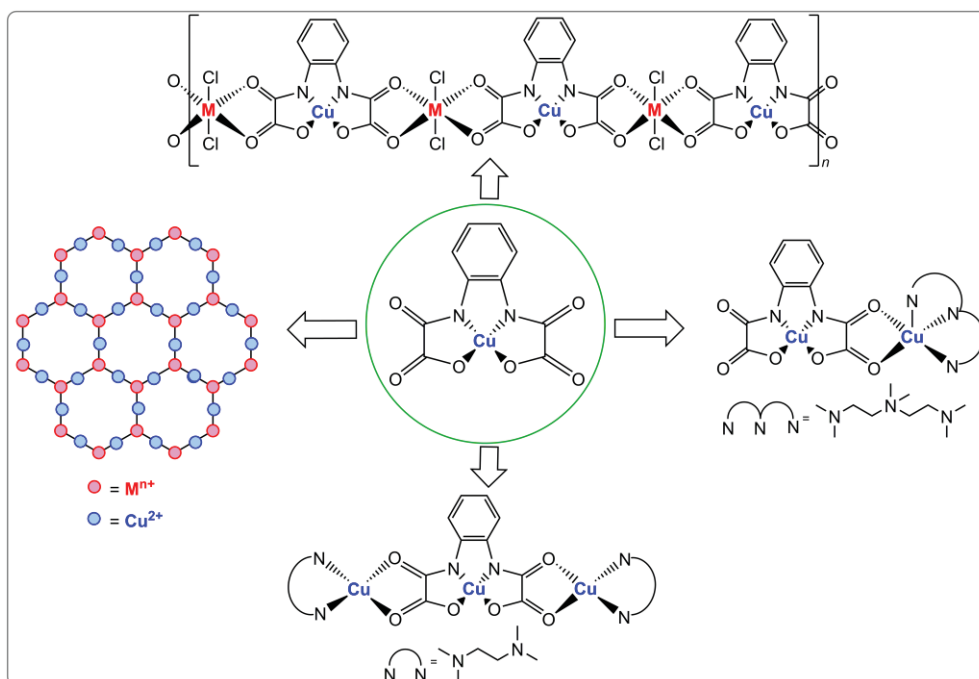


Figura 17 – Versatilidade do complexo $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ (opba = N,N' -1,2-fenilenobis(oxamato)) como bloco construtor na síntese de complexos homo- ou heterometálicos. Na figura, $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$. Adaptado de Novak, M.A. *et al.*⁷

Na busca por complexos polinucleares com comportamento de SMM, uma estratégia sintética que consistia na reação entre íons ferro(III) e ligantes do tipo β -dicetonato e alcóxidos levou à formação do complexo denominado "Fe₄", $[\text{Fe}_4(\mu\text{-OMe})_6(\text{dpm})_6]$ (Figura 18), onde Hdpm = 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona, ou dipivaloilmetano.

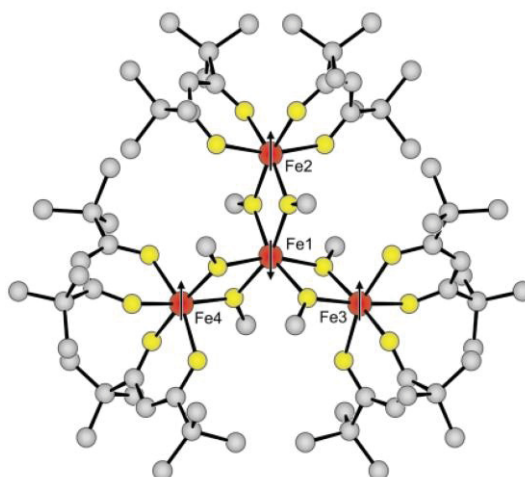


Figura 18 – Representação da estrutura molecular do complexo tetranuclear $[\text{Fe}_4(\mu\text{-OMe})_6(\text{dpm})_6]$ ("Fe₄"). Nesta estrutura, as setas localizadas sobre os átomos de ferro(III) indicam o sentido do momento magnético individual de cada átomo.³¹

Neste complexo o íon ferro(III) central está ligado a outros três íons do mesmo metal por meio de pontes μ -metóxido, formando uma topologia triangular do tipo *star-shaped*. Neste arranjo estrutural foi observado um acoplamento antiferromagnético entre os momentos magnéticos de spin dos íons localizados na periferia do complexo e o momento magnético de spin do íon central, gerando um efeito de não-compensação total de spins. Consequentemente, esta molécula apresenta um estado fundamental com S_{total} igual a 5.^{31, 34}

Uma abordagem sintética que empregou o pré-ligante 7-(tioacetil)-2,2-bis(hidroximetil)heptan-1-ol permitiu que um complexo semelhante ao "Fe₄" fosse ancorado numa superfície de ouro metálico (Figura 19). Neste caso a estrutura do agregado molecular, as suas propriedades magnéticas e o comportamento de SMM mantiveram-se intactos. Esse trabalho demonstra a possibilidade da utilização destes compostos como magnetos moleculares imobilizados sobre superfícies^{35, 36}

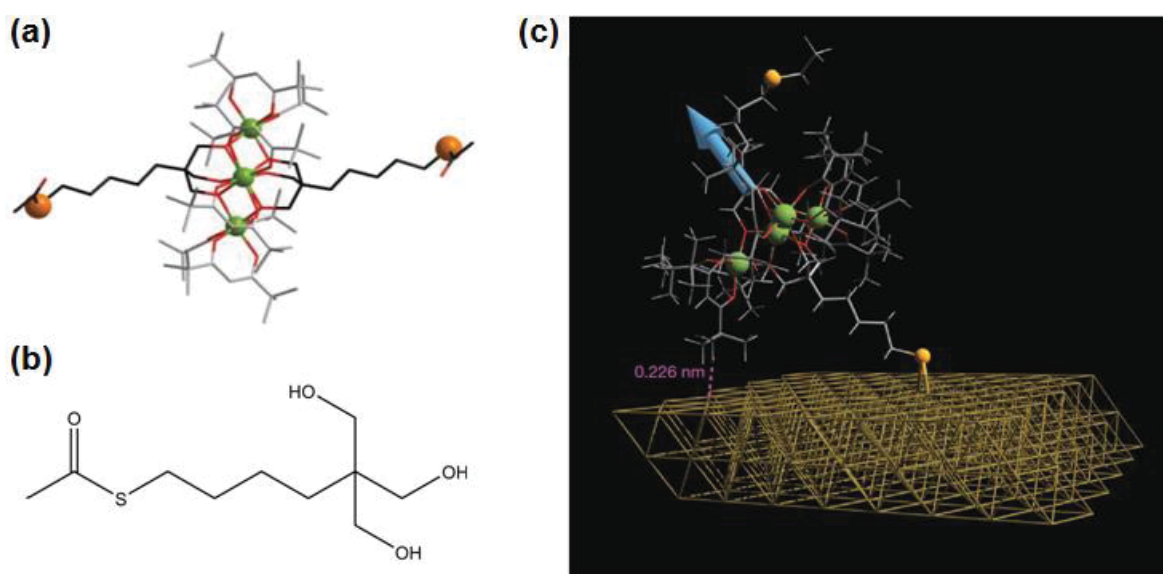


Figura 19 – Representação da estrutura (a) do complexo tetranuclear "Fe₄" com o alcóxido tripédico derivado do composto 7-(tioacetil)-2,2-bis(hidroximetil)heptan-1-ol (b). Em (c) é apresentado um diagrama da estrutura ancorada na superfície de ouro metálico. Nesta representação as esferas em verde e amarelo indicam os íons ferro(III) e os átomos de enxofre, respectivamente. A flecha em azul corresponde ao momento magnético resultante da molécula.³⁶

Na tentativa de aumentar o valor de S_{total} de moléculas análogas ao "Fe₄" contendo alcóxidos tripédicos como ligantes para melhorar as suas propriedades magnéticas, os pesquisadores envolvidos na síntese original do "Fe₄" realizaram, via *self-assembly*, a preparação de um complexo contendo o íon cromo(III) no centro do complexo triangular, [Fe₃Cr(L^R)₂(dpm)₆] (L^R = ligante tripédico),

denominado " Fe_3Cr " ($S_{\text{total}} = 6$) (Figura 20). No entanto, a metodologia sintética adotada forneceu uma mistura das espécies homo (Fe_4) e heterometálica (Fe_3Cr) na proporção de 16 e 84%, respectivamente.³⁷

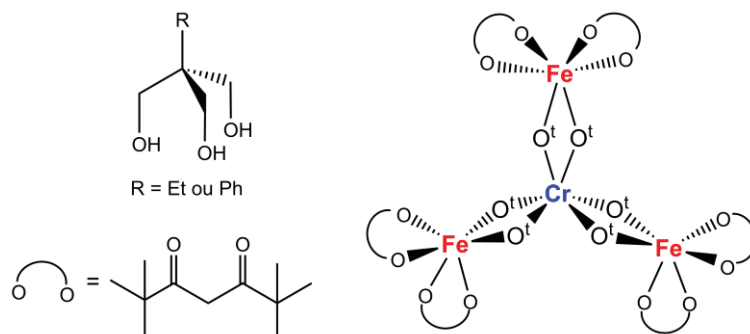


Figura 20 – Representação da estrutura *star-shaped* do complexo $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ e dos ligantes $\text{H}_3\text{L}^{\text{R}}$ (canto superior esquerdo) e β -dicetonato (canto inferior esquerdo).

Neste contexto o nosso grupo de pesquisa, com uma ampla experiência na síntese de complexos com ligantes alcóxidos e β -dicetonatos que poderiam ser utilizados na preparação de compostos tetranucleares com topologia do tipo *star-shaped*, desenvolveu uma rota sintética (via síntese modular) em três etapas para a obtenção do complexo heterometálico $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ (Figura 21) na sua forma pura.³⁸ Além deste complexo, nosso grupo de pesquisa obteve também o análogo com vanádio(III), $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$, com valor de S_{total} igual a 13/2. Dentre as propriedades magnéticas deste segundo composto, destacam-se uma magnetização remanente que corresponde a 75% da magnetização de saturação e um campo coersivo de 5kOe.³⁹

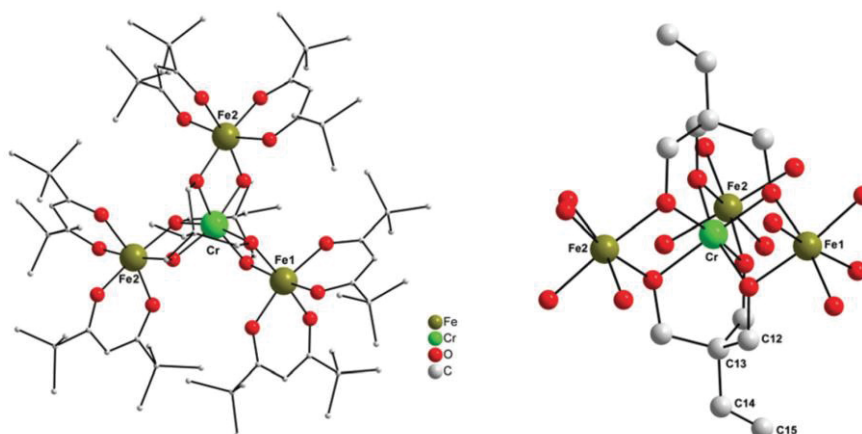


Figura 21 – Representação da estrutura molecular de $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$.³⁸ No desenho do lado esquerdo, os átomos de carbono dos alcóxidos tripédicos não foram representados para facilitar a visualização da parte central do complexo.

Na primeira etapa do presente trabalho foram desenvolvidas rotas de síntese para a obtenção de materiais de partida de lantanídeo(III) anidros, uma vez que, na segunda etapa, a preparação dos complexos $3d-4f$ com topologia *star-shaped* (Figura 22) deve ser conduzida em atmosfera inerte com ausência total de água, devido ao uso de ligantes alcóxidos. Nestes complexos tetranucleares, a unidade central ou *core* seria ocupada por um íon Ln^{III} e as posições periféricas por íons Fe^{III} coordenados a ligantes β -dicetonatos.

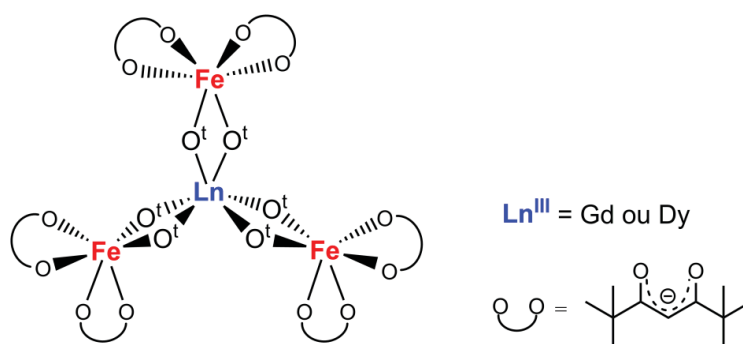


Figura 22 – Representação da estrutura de um complexo tetranuclear “ $\text{Fe}_3\text{Ln}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6$ ”.

No segundo sistema heterometálico estudado neste trabalho, as reações foram todas conduzidas ao ar. O objetivo foi construir uma molécula tetranuclear (Figura 23) onde um íon do bloco *d* estaria localizado no centro da estrutura enquanto os íons Ln^{III} estariam na periferia. Para isto, foram escolhidos blocos construtores que permitissem uma síntese racional *via* síntese modular, como será apresentado no Capítulo 6.

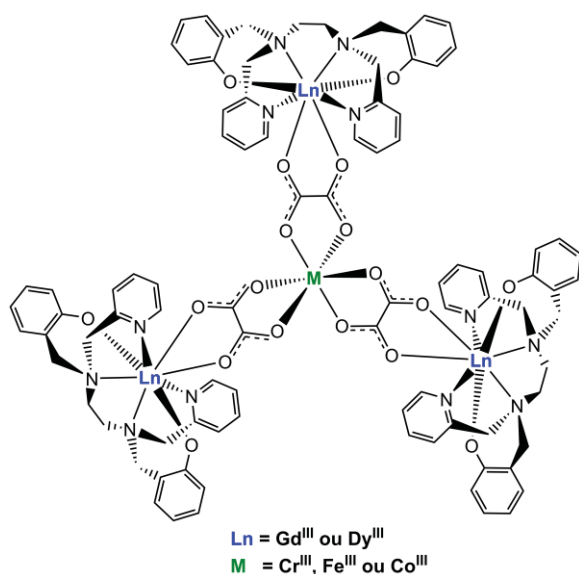


Figura 23 – Representação da estrutura de um complexo tetranuclear do tipo “ $\text{Ln}_3\text{M}(\text{ox})_3(\text{bbpen})_3$ ”.

1.5. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

1.5.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar complexos polinucleares homo- e heterometálicos contendo íons lantanídeos(III) e álcoois, alcóxidos, β -dicetonatos e éteres como ligantes, e investigar o seu comportamento magnético, visando a obtenção de novos magnetos baseados em uma molécula (*Single-Molecule* ou *Single-Ion Magnets*).

1.5.2. Objetivos Específicos

- I. Sintetizar e caracterizar estruturalmente complexos precursores anidros de íons lantanídeos(III) ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$ ou Er) a partir dos respectivos sais hidratados $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para uso como potenciais materiais de partida para a síntese de agregados homo e heterometálicos;
- II. Sintetizar complexos mononucleares do tipo “sanduíche” com álcoois tripédicos como quelantes, $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$ ou Er ; $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}} = \text{EtC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$) a partir dos precursores anidros descritos no item I;
- III. Estudar o comportamento magnético dos novos complexos dos itens I e II por técnicas de susceptometria DC e AC, que são medidas de susceptibilidade magnética em campo estático e oscilante, respectivamente;
- IV. Caracterizar por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), os complexos de lantanídeos obtidos neste trabalho, visando identificar as espécies formadas em solução a partir dos produtos cristalinos;
- V. Utilizar os complexos preparados neste trabalho em tentativas de obtenção de compostos heterometálicos de íon lantanídeos com íons de metais do bloco d.

CAPÍTULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos complexos preparados neste trabalho, bem como a maior parte das caracterizações, foram realizadas em atmosfera de $N_{2(g)}$ (pureza de 99,999%, White Martins), utilizando técnicas de Schlenk e de *glove-box* (*Vacuum Atmospheres*, modelo Nexus II).

2.1. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E INSTRUMENTAÇÃO

2.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier na faixa entre 400 e 4000 cm^{-1} foram realizadas em emulsão com óleo mineral (Nujol), em um espectrofotômetro BOMEN HARTMAN BRAUN (série MB), com resolução de 4 cm^{-1} , disponível no Departamento de Química da UFPR. O óleo mineral foi previamente tratado com sódio metálico para remoção de umidade. As emulsões contendo as amostras foram preparadas em atmosfera de $N_{2(g)}$ e, em seguida, espalhadas entre duas placas de KBr. No espectro de IV-TF, o Nujol apresenta bandas (cm^{-1}) em 2960 e 2872 ($\nu(C-H, CH_3)$); 2853 e 2926 ($\nu(C-H, CH_2)$); 1465 ($\delta(C-H, CH_2)$); 1450 e 1355 ($\delta(C-H, CH_3)$) e 720 ($\rho(C-H, CH_2)$), que serão indicadas nos espectros por asteriscos (*).⁴⁰ Quando analisada ao ar, a amostra foi macerada juntamente com KBr, utilizando um almofariz e um pistilo, até que se formasse uma massa homogênea. A mistura foi comprimida e empastilhada em uma prensa hidráulica SPEPAC com capacidade para 10 toneladas, para registro posterior do espectro.

2.1.2. Análise elementar (teores de carbono e hidrogênio)

As análises dos teores de carbono e hidrogênio dos compostos sintetizados foram realizadas em atmosfera de argônio pelo laboratório MEDAC Ltd, em Chobham (Surrey, Inglaterra).

2.1.3. Difractometria de Raios X (monocristal)

As estruturas cristalinas apresentadas neste trabalho foram resolvidas no DQUI/UFPR com o auxílio do Dr. David Lewis Hughes (Universidade de East Anglia, Inglaterra - Pesquisador Visitante Especial do DQUI) e do Dr. Siddhartha Om Kumar Giese. As coletas de dados utilizaram um difratômetro Bruker modelo D8 Venture equipado com duas fontes de raios X (Cu e Mo). As estruturas cristalinas foram resolvidas por métodos diretos (SHELXS-2013)⁴¹ e refinadas em F² com SHELXL-2013.⁴¹⁻⁴³ Os diagramas de estruturas moleculares foram desenhados com o programa ORTEP-3 para Windows.⁴⁴

2.1.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE em banda X (9,75 GHz) foram obtidos no estado sólido e em solução na temperatura ambiente e em baixa temperatura (77 K), em um espectrômetro Bruker EMX Micro disponível no Departamento de Química da UFPR. Nos experimentos no estado sólido, a amostra foi previamente pulverizada em atmosfera de N_{2(g)} e em seguida analisada. Quando analisadas em solução, os cristais das amostras foram solubilizados no solvente adequado a fim de se obter uma solução com concentração de 10,0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

As simulações foram feitas no *software* MATLAB (Matrix Laboratory), utilizando o pacote *Easyspin*,^{45, 46} com o auxílio do Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro do Departamento de Química da UFPR.

2.1.5. Medidas de susceptibilidade magnética pelo método de Gouy

As medidas de susceptibilidade foram realizadas à temperatura ambiente em uma balança de susceptibilidade magnética Johnson-Matthey MKII, disponível no Laboratório de Química Bioinorgânica da UFPR, utilizando o método de Gouy modificado.^{46, 47} Foram utilizados como padrões o NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O (4,52 emu K mol⁻¹; 6,01 μ_B), (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·12H₂O (3,48 emu K mol⁻¹; 5,27 μ_B) e água mili-Q (− 1,194 x 10⁻⁵ emu K mol⁻¹). As correções diamagnéticas dos ligantes e dos íons lantanídeos(III) foram feitas com base nas constantes de Pascal.^{46, 47}

2.1.6. Medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura

Devido à sensibilidade ao ar exibida pelos complexos escolhidos para os estudos magnéticos, as amostras foram preparadas na *glove-box*. A massa conhecida dos cristais do produto a ser analisado foi pulverizada e envolvida em um pedaço de fita *teflon* previamente pesado, o qual foi, por sua vez, transferido para uma cápsula de gelatina. Esta cápsula foi envolvida com fita *teflon* e foi em seguida posicionada dentro de um canudo de plástico transparente. Este último foi então inserido em um tubo de Schlenk, selado sob vácuo e enviado para análise. Em todas as etapas, a massa do sistema (amostra + *teflon*) foi medida, assim como a massa do *teflon* e da cápsula de gelatina foram conferidos durante todo o processo de preparação das amostras. Todas as pesagens foram feitas em balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ ou de $\pm 0,00001$ g.

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Florença (Itália) e no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com a colaboração dos professores doutores Roberta Sessoli e Giordano Poneti. As medidas de susceptibilidade magnética em campo estático (DC) foram realizadas com um magnetômetro *Quantum Design Magnetic Property Measurement System* (MPMS) SQUID com um campo magnético aplicado $H = 1$ T na faixa de temperaturas entre 300 e 20 K, ou de 0,1 T nas temperaturas entre 20 e 2 K, para evitar efeitos de saturação magnética. Correções diamagnéticas foram estimadas com o uso de constantes de Pascal e aplicadas no cálculo dos valores de $\chi_M T$. Isotermas de magnetização (curvas M vs. H) foram registradas com a utilização do mesmo equipamento. A susceptibilidade magnética molar (χ_M) foi calculada a partir da equação $\chi_M = M / B$; onde M é o momento magnético total (magnetização) por mol do composto medido e B é a indução magnética, que é utilizada para descrever o comportamento de uma determinada substância num campo magnético externo.⁴⁸

Medidas de susceptibilidade magnética AC (na presença de campo magnético oscilante) foram realizadas nos mesmos pós microcristalinos com a plataforma *Physical Property Measurement System* (PPMS) da *Quantum Design* em um intervalo de frequências que variou entre 10 e 10000 Hz em escala logarítmica, com campo magnético estático de zero ou 0,1 T. Os dados de

susceptibilidade magnética foram tratados com a colaboração do Prof. Dr. Giordano Poneti, por meio do modelo estendido de Debye, onde um máximo na componente fora de fase da susceptibilidade magnética, abreviado por χ_M'' , é observado quando o tempo de relaxação magnética τ se torna igual a $(2\pi\nu)^{-1}$.^{49, 50} A dependência de χ_M'' em função da frequência à temperatura constante foi ajustada de acordo com a seguinte equação:

$$\chi_M''(\omega) = \frac{(\chi_T - \chi_S)[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)]}{[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}]}$$
 Equação 2

onde $\omega = 2\pi\nu$, χ_T e χ_S são as susceptibilidades isotérmica e adiabática, ou seja, são observadas em condições limites $\nu \rightarrow 0$ e $\nu \rightarrow \infty$, respectivamente, e α é um parâmetro que leva em consideração a distribuição de tempos de relaxação da amostra.^{49, 50}

2.2. SOLVENTES

Os solventes acetonitrila (MeCN, J.T. Baker), 1,2-dimetoxietano (dme, Aldrich), éter etílico (Aldrich), hexano (Aldrich), isopropanol (PanReac AppliChem), metanol (Vetec), tetra-hidrofurano (thf, Tedia) e tolueno (HoneyWell), foram previamente tratados conforme métodos descritos na literatura⁵¹ e em seguida foram destilados ou bidestilados para posterior uso. Para o tratamento/secagem destes solventes foram utilizados os reagentes: sódio metálico (Aldrich), CaH_2 (Aldrich), benzofenona (Vetec), KOH (Vetec), FeSO_4 (Vetec), CaCl_2 (Vetec) e éter dimetílico de tetraetilenoglicol (Aldrich).

2.2.1. Purificação da acetonitrila

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL foram adicionados cerca de 800 mL de acetonitrila e 10 g de CaH_2 para retirar traços de água. O solvente permaneceu em repouso por 7 dias, sendo em seguida destilado a partir da mistura com hidreto de cálcio para utilização imediata.

2.2.2. Purificação do 1,2-dimetóxietano (dme ou *glyme*)

Em uma garrafa de 1,0 L, foram adicionados 800 mL de 1,2-dimetoxietano (dme) com posterior adição de 3,0 g de sódio metálico em forma de fios. Após 72 h em repouso, o solvente foi transferido para outra garrafa contendo fios de sódio metálico, que foi mantida em repouso por mais 72 h. Após este tempo, o solvente foi transferido para um balão de duas bocas, juntamente com fios de sódio e 3,0 g do indicador benzofenona. Este balão foi acoplado a um condensador e mantido em atmosfera de $N_{2(g)}$, com destilação do solvente imediatamente antes do seu uso.

2.2.3. Purificação do éter etílico (Et_2O)

Em uma garrafa contendo 1 L de éter etílico foram adicionados 10 g de sulfato ferroso para a remoção de peróxidos; a mistura foi deixada em repouso por cerca de uma semana. Em seguida o solvente foi filtrado e transferido para uma garrafa contendo 5 g de hidróxido de potássio, onde permaneceu em repouso por 3 dias. Após este período, o solvente foi novamente transferido para uma garrafa de 1 L, onde recebeu a adição de 4 g de sódio metálico na forma de fios e passou 24 h em repouso. Em seguida, o líquido foi transferido para um balão de 250 mL que recebeu 1 g de sódio metálico na forma de fio e benzofenona como indicador, e foi destilado para uso imediato.

2.2.4. Purificação do hexano

Em uma garrafa de 1,0 L contendo 800 mL de hexano foram adicionados 5,0 g de $CaCl_2$ anidro. O solvente permaneceu em repouso por 48 h e em seguida foi filtrado e seco com 2,0 g de fios de sódio metálico por 3 dias. Após este período, o solvente foi novamente tratado com mais 2,0 g de fios do metal e armazenado por mais 2 dias antes de seu uso. Em seguida, o hexano foi destilado em atmosfera de $N_{2(g)}$ na presença de 10 mL de éter dimetílico de tetraetilenoglicol, 2,0 g de fios de sódio e benzofenona, para uso imediato.

2.2.5. Purificação do isopropanol (PrⁱOH)

Em um balão de Schlenk de 1000 mL acoplado a um sistema de destilação vertical, foram adicionados cerca de 700 mL de isopropanol. Em seguida, sob agitação magnética e atmosfera de N_{2(g)}, foi adicionado cuidadosamente 0,5 g de sódio metálico. Após esta etapa, o solvente foi destilado e armazenado em atmosfera inerte. Antes do seu uso, o solvente passou por uma segunda etapa de purificação, na qual foi redistilado na presença de sódio metálico.

2.2.6. Purificação do metanol (MeOH)

Em um balão de Schlenk de 1000 mL acoplado a um sistema de destilação vertical, foram adicionados cerca de 700 mL de metanol. Em seguida, sob agitação magnética e atmosfera de N_{2(g)}, foram adicionados cuidadosamente 4,0 g de sódio metálico. Após esta etapa, o solvente foi submetido a um refluxo de 2 h e destilado a seguir, sendo coletado e armazenado em atmosfera inerte. Antes do seu uso, o solvente passou por uma segunda etapa de purificação, na qual foi redistilado na presença de sódio metálico.

2.2.7. Purificação do tetra-hidrofurano (thf)

Em uma garrafa contendo 1000 mL de tetra-hidrofurano foram adicionados 10,0 g de sulfato ferroso para retirar peróxidos. Depois de 5 dias, o solvente foi filtrado e transferido para uma outra garrafa contendo 5,0 g de KOH. Após 3 dias em repouso, o thf foi novamente filtrado e transferido para uma terceira garrafa contendo 4,0 g de fios de sódio metálico, onde permaneceu em repouso por mais 4 dias. Após estes tratamentos, o solvente foi destilado na presença de sódio metálico e benzofenona para uso imediato.

2.2.8. Purificação do tolueno

Em uma garrafa contendo 800 mL de tolueno foram adicionados aproximadamente 3,0 g de sódio metálico. Após três dias em repouso, mais 3,0 g do metal foram acrescentados e o tolueno foi guardado por mais dois dias. O

solvente foi então transferido para um balão de 500 mL de duas bocas contendo sódio metálico e benzofenona, onde foi aquecido sob refluxo por 3 h antes de ser destilado para uso imediato.

2.2.9. Demais solventes

Os solventes álcool etílico (Vetec), clorofórmio (Vetec) e diclorometano (Vetec) foram utilizados sem tratamento prévio. A água utilizada nas sínteses foi previamente destilada e em seguida purificada em um sistema Milli-Q (condutividade de 18 $\mu\Omega$ cm).

2.3. REAGENTES

Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos do fabricante. A lista destes reagentes juntamente com a pureza e procedência estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados em todas as etapas deste trabalho e especificações do fabricante

Nome	Pureza (%)	Fabricante
Cloreto de gadolínio(III) hexa-hidratado	99,0	Aldrich
Cloreto de disprósio(III) hexa-hidratado	99,9	Aldrich
Cloreto de érbio(III) hexa-hidratado	99,9	Aldrich
Cloreto de érbio(III) anidro	99,9	Aldrich
Sulfato ferroso heptahidratado	99,0	Vetec
Sulfato ferroso amoniacal hidratado	98,5	Synth
Dicromato de potássio	99,0	Alphatec
Carbonato de cobalto(II)	99,0	Merck
Óxido de chumbo(IV)	99,0	Merck
Tetrafenilborato de sódio	$\geq 99,5$	Aldrich
Tetrafluoroborato de tetrabutilamônio	99,0	Aldrich
Hexafluorofosfato de potássio	98,0	Aldrich
Ácido oxálico di-hidratado	99,5	ECIBRA
Oxalato de potássio mono-hidratado	-	Merck
Ácido nítrico concentrado	65	Carlo Erba
Hidróxido de sódio	$> 97,0$	Neon
Trietilamina	$> 99,0$	Aldrich
Ácido acético glacial	99,7	Artquímica
<i>n</i> -butil lítio 1,6 mol L ⁻¹ em hexano	-	Aldrich

O álcool tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)propano (H_3L^{Et} , onde Et = etila) foi adquirido da Aldrich, recristalizado (rendimento médio de 74,0 %) a partir de uma mistura de thf/tolueno (1:1) a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e estocado em $N_{2(g)}$ antes da utilização. O complexo binuclear de ferro(III), $[Fe_2(\mu-OMe)_2(dpm)_4]$, foi sintetizado e purificado conforme a metodologia descrita por Le Gall *et al.*, com rendimento médio de preparação igual a 88,0 %.^{52, 53} O pré-ligante *N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)etilenodiamina (H_2bbpen) foi preparado anteriormente no nosso grupo de pesquisa pela então aluna de mestrado Thaiane Gregório, de acordo com procedimento descrito na literatura.⁵⁴

CAPÍTULO 3. PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS PRECURSORES ANIDROS DE GADOLÍNIO(III), DISPRÓSIO(III) E ÉRBIO(III)

A demanda por compostos de coordenação anidros de lantanídeos(III) para serem utilizados como reagentes de partida na preparação de sondas luminescentes,⁵⁵ catalisadores em síntese orgânica^{56, 57} e *Single-Molecule* (SMM) ou *Single-Ion Magnets* (SIM)^{23, 58} tem se tornado crescente nos últimos anos. Apesar desta demanda aumentada, os custos envolvidos nas sínteses podem ser elevados, uma vez que os precursores anidros (LnCl₃, por exemplo) são comercializados a preços bastante altos.

Por outro lado, sais hidratados de íons de terras raras, tais como LnCl₃·*n*H₂O e Ln(NO₃)₃·*n*H₂O, são mais acessíveis financeiramente, embora materiais de partida de Ln³⁺ contendo íons nitrato possuam a desvantagem deste ânion ser resistente à substituição por outros ligantes na esfera de coordenação do metal, especialmente em meio orgânico. Isso se deve à alta afinidade pelos íons lantanídeos conferida pelo caráter duro de Pearson dos átomos doadores do nitrato, o qual além disso promove a estabilização adicional dos seus complexos pelo efeito quelato. Os sais do tipo LnCl₃·*n*H₂O, por sua vez, são uma alternativa mais promissora para a preparação de complexos anidros contendo ligantes que possam ser facilmente substituídos, tais como tetra-hidrofurano e álcoois.⁵⁹ No entanto, a eliminação das moléculas de água destes sais não é uma tarefa fácil e envolve desafios sintéticos na preparação de produtos bem caracterizados com bons rendimentos de reação.^{60, 61}

Na literatura, um dos primeiros relatos da preparação de compostos anidros de lantanídeos(III) utiliza La₂O₃ e CeO₂ e os coloca para reagir com HCl_(aq) concentrado na presença de isopropanol ou *n*-butanol. Esta reação é conduzida em refluxo e dá origem a complexos com fórmula mínima “LnCl₃(PrⁱOH)₃” e “LnCl₃(BuⁿOH)₃”.⁶² Em outra abordagem, reações entre LnCl₃·*n*H₂O (Ln = Nd, Tb e Dy) e compostos organometálicos de alumínio do tipo R_nAlX_{3-n} (X = Cl e R = *i*-Bu ou Et, *n* = 2 ou 3) na presença do fosfato de tri-*tert*-butila, (BuO)₃PO, forneceram produtos anidros do tipo [LnCl₃{(BuO)₃PO}₃].⁶³ As principais desvantagens desta última metodologia são a produção de HCl_(g) e o caráter pouco geral do produto, enquanto na primeira rota sintética não são relatados dados de cristalografia de raios X para confirmar a formulação dos compostos.

Alternativas sintéticas incluem o uso do tetracloreto de carbono (CCl₄) para o tratamento de óxidos Ln₂O₃ em temperaturas elevadas (faixa entre 400 e 500 °C), o que leva à produção da espécie LnCl₃ juntamente com Cl_{2(g)} e CO_(g).⁶⁴ Reações entre Ln⁰ e hexacloroetano (C₂Cl₆) na presença de thf, por sua vez, produzem compostos do tipo “LnCl₃(thf)_x”, mas etapas de extração e purificação dos produtos são necessárias.⁶⁵ Nenhuma destas rotas é de aplicação simples e acessível.

Um agente desidratante comumente utilizado para a obtenção de compostos anidros de lantanídeos(III) a partir de sais hidratados é o cloreto de tionila (SOCl₂).⁶⁰ As metodologias sintéticas já descritas que envolvem o uso deste reagente geram produtos contendo ligantes orgânicos O–doadores, mas estes produtos também necessitam passar por etapas de purificação antes da utilização para que o SOCl₂ seja completamente removido do meio de reação. Além disso, este reagente tem a desvantagem da geração de HCl e SO₂ como produtos da hidrólise, tornando a reação menos adequada sob o ponto de vista da geração de subprodutos tóxicos.⁶⁶ Foi também demonstrado que o uso do SOCl₂ não garante a completa desidratação, como no caso do polímero de coordenação de neodímio(III), [{Nd(μ–Cl)₃(OH₂)(thf)}_n], obtido a partir do sal NdCl₃·6H₂O em thf.⁶⁰

O uso de alquilortoformatos (HC(OR)₃, R = Me ou Et) como agentes desidratantes surge como alternativa sintética promissora, uma vez que os subprodutos da reação de hidrólise deste reagente (álcool e éster orgânico) podem ser facilmente removidos do meio de reação. O uso do HC(OMe)₃ foi relatado na desidratação dos sais de lantanídeos contendo cloreto e nitrato na presença de potenciais ligantes O–doadores. Partindo do Ln(NO₃)₃·nH₂O foram obtidos produtos na forma cristalina, cujas estruturas foram resolvidas por DRX de monocristal e se referem aos complexos [Ln(NO₃)₃(thf)₃] (Ln = Y, Pr, Sm – Lu) e [Ln(NO₃)₃(dme)₂] (Ln = Pr e Ho; dme = dimetoxietano ou *glyme*).⁶⁷

Com base nestes relatos, o desenvolvimento de uma rota sintética utilizando o trietilortoformato (teof, HC(OEt)₃) como agente desidratante⁶⁸⁻⁷⁰ na presença de propan-2-ol ou tetra-hidrofurano pareceu-nos ser uma proposta adequada para a preparação de complexos anidros de lantanídeos(III) em nosso laboratório, uma vez que estes reagentes favorecem condições brandas de reação. Anteriormente o nosso grupo de pesquisa já havia descrito uma rota de desidratação do sal de ferro(II) FeCl₂·4H₂O, utilizando o teof na presença de um excesso de HOPrⁱ e produzindo o álcool-complexo [{Cl₃Fe(μ–Cl)Fe(PrⁱOH)₄}_n] na

forma de polímero de coordenação com rendimento médio de preparação de 73%.⁷¹

O mecanismo da reação que leva à desidratação dos materiais de partida de interesse deste trabalho (utilizando o teof) é conhecido na literatura⁷² e está ilustrado na figura abaixo. Neste caso a própria água presente nos reagentes funciona como fonte de prótons, ou seja, os átomos de hidrogênio da molécula de água coordenada ao centro de lantanídeo(III), Ln–OH₂, são ácidos o suficiente para serem liberados na sua forma ionizada (H⁺) em solução.

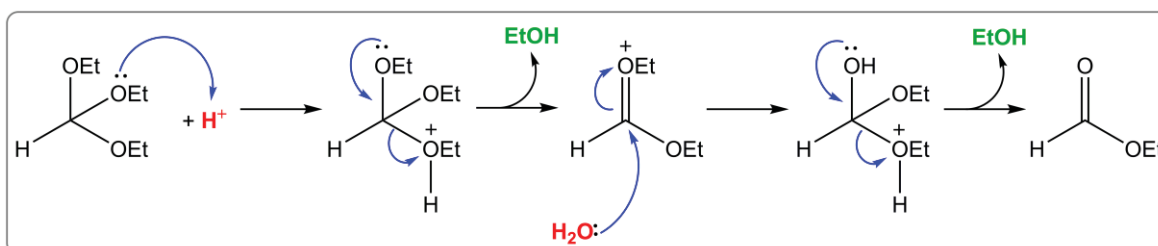


Figura 24 – Mecanismo proposto da reação que utiliza o trietilortofato como agente desidratante.⁷²

Na primeira etapa ocorre o ataque nucleofílico do par eletrônico de um dos átomos de oxigênio do teof ao íon H⁺, levando à formação de uma espécie carregada positivamente que sofre rearranjo intramolecular e libera uma molécula de etanol. Na etapa seguinte há o ataque nucleofílico de uma molécula de água à carbonila do intermediário carregado positivamente, "HC(OEt)₂⁺", seguido por outro rearranjo intramolecular que resulta na liberação de uma segunda molécula de etanol e na formação de metanoato de etila. Medidas do ΔH de hidrólise do trietilortofato em thf/H₂O (65/35%) a 25 °C resultaram num valor de $-26,3 (\pm 0,3)$ kJ mol⁻¹, ΔS e ΔG iguais a 0,0882 e $-52,6$ kJ mol⁻¹, respectivamente, indicando que esta reação seja favorecida para a formação dos produtos mencionados anteriormente.^{69, 72}

Diante disso, a obtenção de compostos anidros de lantanídeos(III) contendo isopropanol, tetra-hidrofurano e 1,2-dimetóxietano como ligantes é apresentada neste trabalho. Para isso foi desenvolvida uma rota sintética acessível e que permite a obtenção dos complexos [Gd₂Cl₄(μ-Cl)₂(PrⁱOH)₆], [{GdCl(μ-Cl)₂(thf)₂}]_n, *trans*-[LnCl₂(thf)₅]*trans*-[LnCl₄(thf)₂] (Ln = Gd e Dy), [GdCl₃(thf)₄] e [LnCl₃(dme)₂] (Ln = Gd, Dy e Er), partindo dos sais hidratados LnCl₃·6H₂O (Ln = Gd, Dy e Er) e do HC(OEt)₃ como agente desidratante. Estes produtos, por sua vez,

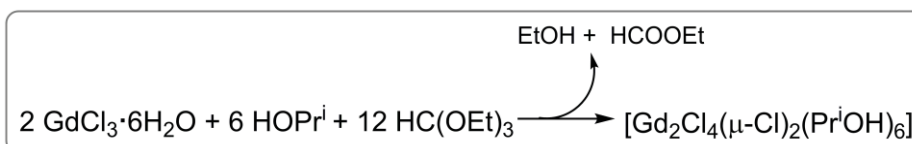
foram utilizados como materiais de partida em sistemas que requerem ausência de água e que são de interesse deste projeto, como na preparação de compostos bisquelato com álcoois tripédicos do tipo $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$, onde $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}} = \text{EtC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. Estas sínteses geraram uma variedade de produtos mono, bi e polinucleares cujo potencial como SMM ou SIM foi avaliado nesta tese, assim como a sua reatividade como bloco construtor para a obtenção de espécies heterometálicas (3d–4f) de interesse para a área do magnetismo molecular.

Neste capítulo serão descritas as condições de síntese otimizadas para a preparação dos compostos anidros a partir dos sais hidratados $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Dy e Er) e que serão utilizados como materiais de partida em sínteses posteriores.

3.1. EXPERIMENTAL

3.1.1. Reações utilizando o $\text{GdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal de partida

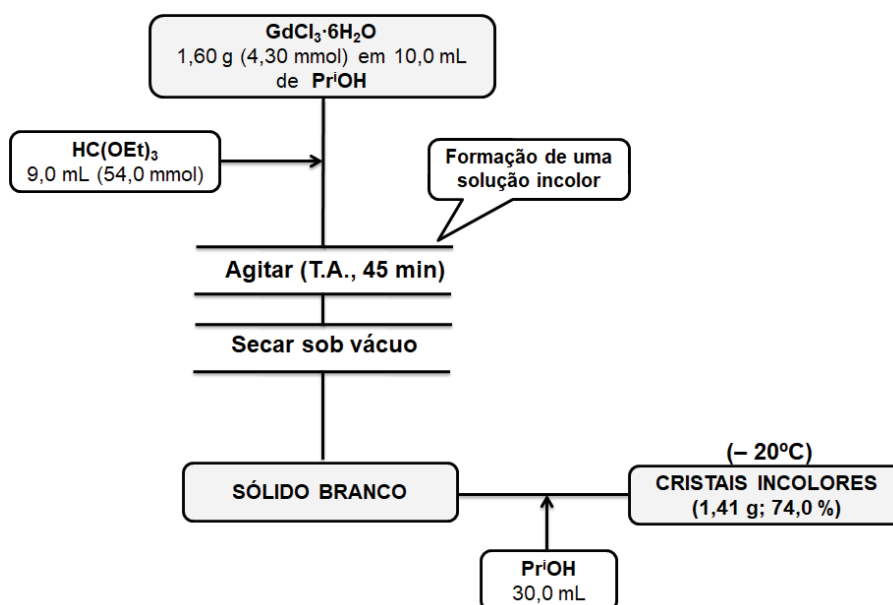
3.1.1.1. Síntese do complexo $[\text{Gd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$ (Produto 1) – Esquema 1



Em um balão de Schlenk foram adicionados 1,60 g (4,30 mmol) do cloreto hexahidratado de gadolínio(III), $\text{GdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que se apresentava cristalino e incolor. Em seguida, com o auxílio de uma seringa e com agitação magnética, foram adicionados 10,0 mL (131 mmol) de isopropanol, com posterior adição de 9,0 mL (54 mmol) de trietilortoformato (teof), levando à formação de uma solução límpida e incolor após 15 min de reação à temperatura ambiente (T.A.). Esta solução foi mantida sob agitação magnética por mais 30 min e, após este tempo, o solvente foi totalmente removido a vácuo, resultando na formação de um sólido branco. Este sólido foi tratado com 30,0 mL de Pr^iOH por mais duas vezes. A solução resultante do último tratamento foi resfriada ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h, levando à formação de cristais incolores (1,41 g, rendimento de 74,0 % com base na formulação $[\text{Gd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$).

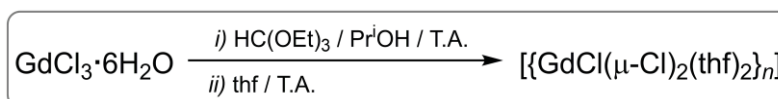
Cl)₂(PrⁱOH)₆]. **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para C₁₈H₄₈Cl₆O₆Gd₂: C, 24,3 e H, 5,45 %; encontrados: C, 24,4 e H, 5,65 %.

Testes de solubilidade do produto 1: solúvel à temperatura ambiente em isopropanol, metanol e tetra-hidrofurano; insolúvel em *glyme*, hexano, tolueno, clorofórmio e acetonitrila.



Esquema 1 – Fluxograma para a síntese do produto 1.

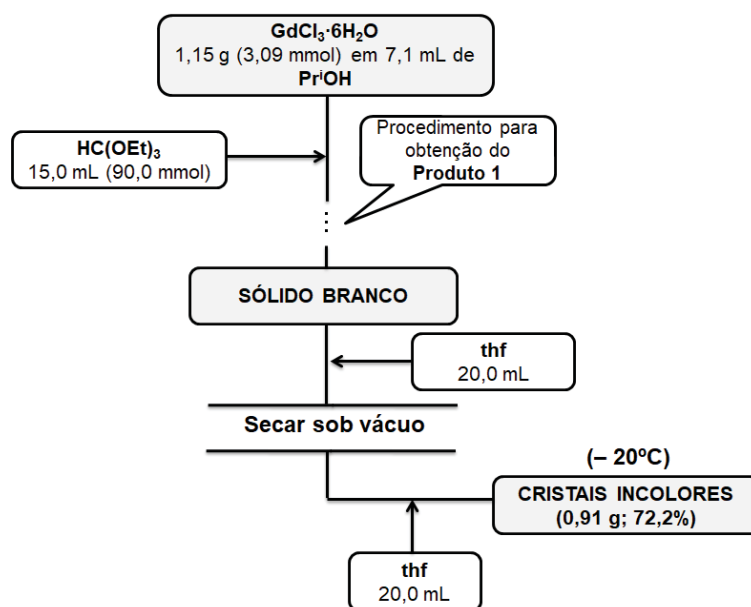
3.1.1.2. Síntese do polímero de coordenação $[\{GdCl(\mu-Cl)_2(thf)_2\}_n]$ (Produto 2) - Esquema 2



A primeira etapa desta reação teve início com a desidratação de 1,15 g (3,09 mmol) do GdCl₃·6H₂O em PrⁱOH, como descrito no procedimento para a preparação do produto 1. Na segunda etapa, foram adicionados 20,0 mL de thf sobre o pó gerado anteriormente, resultando em uma solução límpida e incolor após agitação magnética à temperatura ambiente por 30 min. Em seguida, o solvente foi totalmente removido a vácuo, levando à formação de um sólido branco, que foi solubilizado novamente em 20,0 mL de thf. A solução gerada foi resfriada a – 20°C e após 24 h observou-se a formação de cristais incolores que foram isolados por filtração e secos sob vácuo (0,91 g, rendimento de 72,2 % com base na formulação

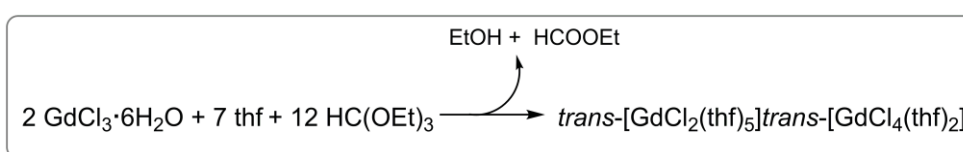
$[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$. **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Gd}$: C, 23,6 e H, 3,95 %; encontrados: C, 23,5 e H, 4,04 %.

Testes de solubilidade do produto 2: solúvel em isopropanol e tetra-hidrofurano; insolúvel em *glyme*, hexano, tolueno, clorofórmio e acetonitrila.



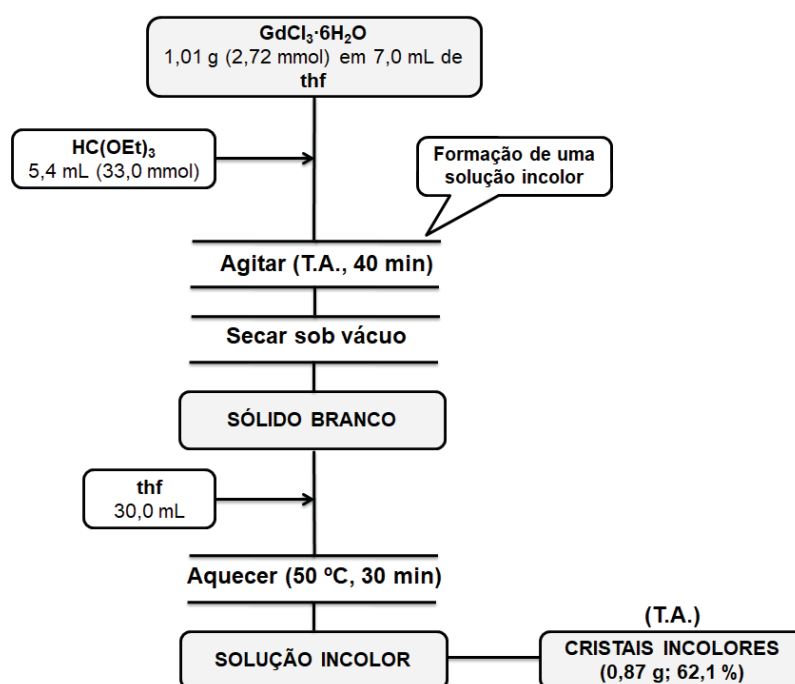
Esquema 2 – Fluxograma para a obtenção do produto 2.

3.1.1.3. Síntese do complexo $\text{trans-}[\text{GdCl}_2(\text{thf})_5]\text{trans-}[\text{GdCl}_4(\text{thf})_2]$ (Produto 3) - Esquema 3



A síntese descrita a seguir difere daquela relatada no item anterior para a síntese do Produto 2 em algumas etapas, tais como ausência da reação de desidratação em isopropanol. Em um balão de Schlenk foram adicionados 1,01 g (2,72 mmol) de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, juntamente com 7,0 mL (78,6 mmol) de thf e 5,4 mL (33,0 mmol) de teof. A mistura foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 40 min, levando à formação de uma solução límpida e incolor. Em seguida, o solvente foi totalmente removido a vácuo, resultando em um sólido branco. Uma suspensão branca foi obtida quando este sólido recebeu a adição de 30,0 mL de thf, que se tornou uma solução incolor após aquecimento (temperatura

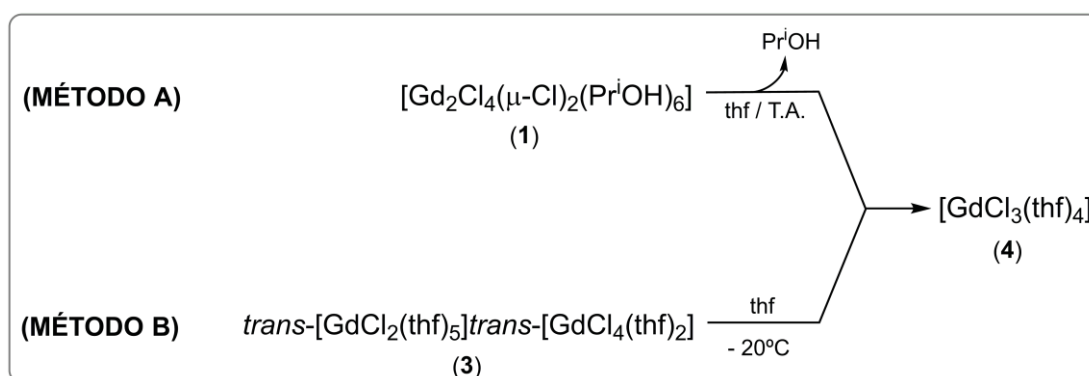
do banho de silicone igual a 50 °C) por 30 min e agitação magnética. Foi observada a formação de cristais incolores conforme a solução voltava à temperatura ambiente. Após 24 h, os cristais foram isolados por filtração e secos sob fluxo de gás N_{2(g)} para minimizar a perda de thf da estrutura do complexo (0,87 g, rendimento de 62,1 % com base na formulação *trans*-[GdCl₂(thf)₅]*trans*-[GdCl₄(thf)₂]). **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para C₂₈H₅₆Cl₆O₇Gd₂: C, 32,6 e H, 5,47 %; encontrados: C, 30,5 e H, 6,28 %. Este resultado analítico é compatível com a perda de um mol de thf por mol do produto após secagem sob vácuo e armazenamento. Esta perda é acompanhada pela mudança visível na cristalinidade do sólido. Cálculo para a formulação sem uma molécula de thf: C₂₄H₄₈Cl₆O₆Gd₂: C, 30,0 e H, 5,04 %. Apresenta solubilidade semelhante à do produto **2**.



Esquema 3 – Fluxograma para a obtenção do produto **3**.

3.1.1.4. Síntese do complexo $[GdCl_3(thf)_4]$ (Produto 4)

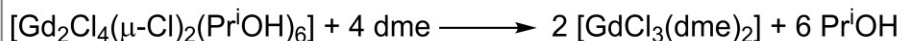
A preparação deste produto foi feita utilizando como materiais de partida os complexos $[Gd_2Cl_4(\mu-Cl)_2(Pr^iOH)_6]$ (**1**, método **A**) e $trans-[GdCl_2(thf)_5]trans-[GdCl_4(thf)_2]$ (**3**, método **B**), conforme as equações e descrições a seguir.



i) Método A: A massa de 0,50 g (0,563 mmol) dos cristais incolores do produto **1** foi solubilizada em 30,0 mL de thf, gerando uma solução incolor que foi mantida em agitação magnética à temperatura ambiente por 20 min. Após este tempo, o solvente foi totalmente removido a vácuo, resultando em um sólido branco que foi solubilizado em 30,0 mL de thf. Em seguida, na *glove-box*, esta solução foi transferida para um frasco de vidro do tipo *vial* sem tampa, que foi então colocado em uma cuba contendo 30,0 mL de hexano (técnica de difusão de vapor). Após cinco dias formaram-se cristais incolores que foram isolados pela remoção do sobrenadante com uma pipeta de Pasteur, lavados com hexano e secos sob vácuo (0,59 g, rendimento de 95,1 % com base na formulação $[GdCl_3(thf)_4]$).

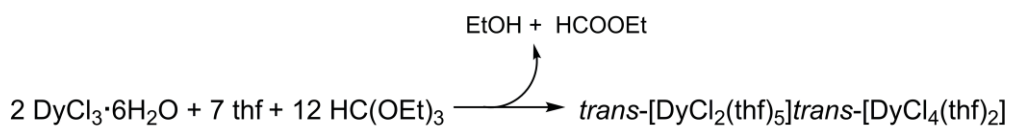
ii) Método B: Uma suspensão branca formada a partir de 1,45 g (1,40 mmol) dos cristais do produto **3** em 25,0 mL de thf foi aquecida em refluxo por 50 min, formando uma solução incolor. Esta, por sua vez, foi resfriada a $-20^\circ C$ por 48 h, resultando na formação de cristais incolores que foram filtrados e secos sob fluxo de $N_{2(g)}$ (1,05 g, rendimento de 67,3 % com base na formulação $[GdCl_3(thf)_4]$).

Análise elementar: teores (m/m) calculados para $C_{16}H_{32}Cl_3O_4Gd$: C, 34,8 e H, 5,84 %; encontrados: C, 32,1 e H, 5,68 %. Apresenta solubilidade semelhante à do produto **2**.

3.1.1.5. Síntese do complexo [GdCl₃(dme)₂] (Produto 5)

Em um tubo de Schlenk, uma solução incolor contendo 0,44 g (1,40 mmol) do produto **1** em 5,0 mL de PrⁱOH recebeu a adição lenta e cuidadosa de 10,0 mL de dme. Após a completa difusão dos dois líquidos houve a formação de cristais incolores no formato de blocos pequenos, que foram filtrados e secos sob vácuo após dois dias em repouso (0,33 g, rendimento de 75,0 % com base na formulação [GdCl₃(dme)₂]). **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para C₈H₂₀Cl₃O₄Gd: C, 21,6 e H, 4,54 %; encontrados: C, 21,3 e H, 5,35 %.

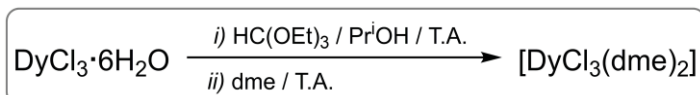
Testes de solubilidade do produto 5: solúvel em isopropanol, metanol e tetra-hidrofurano; insolúvel em *glyme*, hexano, tolueno, clorofórmio e acetonitrila.

3.2.1. Reações utilizando os sais DyCl₃·6H₂O e ErCl₃·6H₂O3.2.1.1. Síntese do complexo *trans*-[DyCl₂(thf)₅]*trans*-[DyCl₄(thf)₂] (Produto 6)

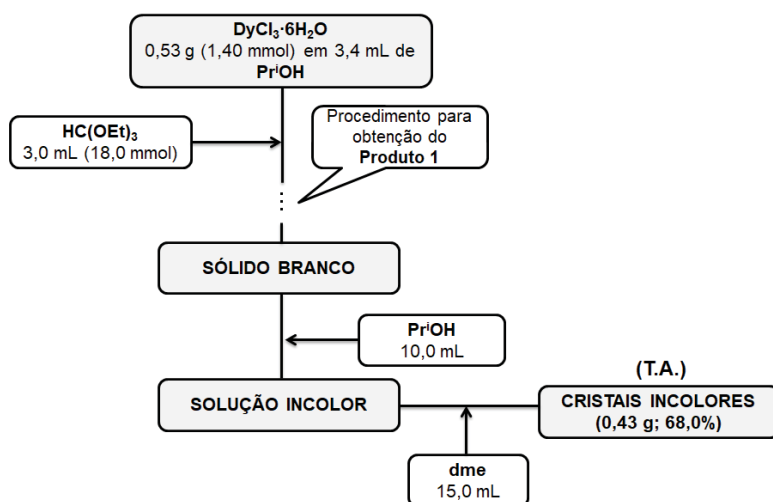
A metodologia de síntese deste complexo é semelhante àquela apresentada no item 3.1.1.3. Em um balão de Schlenk foram adicionados 1,03 g (2,73 mmol) de DyCl₃·6H₂O, 7,0 mL (78,6 mmol) de thf e 5,5 mL (33,0 mmol) de teof. Após as etapas de secagem e aquecimento a 75 °C por 10 min, foi obtida uma solução incolor que foi levada ao *freezer*. Após 1 h foi observada a presença de uma grande quantidade de cristais incolores que foram mantidos nesta condição por mais dois dias. Estes cristais foram isolados por filtração e secos sob fluxo de N_{2(g)} e a massa obtida foi de 1,04 g (rendimento de 73,2 %, com base na formulação *trans*-[DyCl₂(thf)₅]*trans*-[DyCl₄(thf)₂]). **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para C₂₈H₅₆Cl₆O₇Dy₂: C, 32,3 e H, 5,41 %; encontrados: C, 30,2 e H, 5,85 %. Da

mesma forma que o seu análogo **3**, este produto também sofre perda de cristalinidade, de modo que os teores de carbono e hidrogênio calculados para a formulação C₂₄H₄₈Cl₆O₆Dy₂, considerando a perda de uma molécula de thf são iguais a C, 29,7 e H, 4,99 %. Apresenta solubilidade semelhante à do produto **2**.

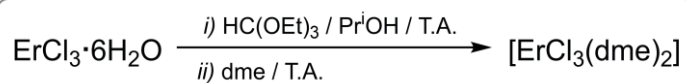
3.2.1.2. Síntese do complexo [DyCl₃(dme)₂] (Produto 7) - Esquema 4



Uma suspensão branca formada a partir da mistura de 0,53 g (1,40 mmol) de DyCl₃·6H₂O em 3,4 mL (44,5 mmol) de PrⁱOH e 3,0 mL (18,0 mmol) de teof foi agitada magneticamente à temperatura ambiente por 20 min. Após este tempo, a mistura de reação foi seca sob vácuo, levando à formação de um sólido branco levemente amarelado, que foi solubilizado em 10,0 mL de PrⁱOH. Em seguida, sobre esta solução foram acionados lenta e cuidadosamente 15,0 mL de dme. Após três dias, cristais incolores no formato de blocos foram isolados por filtração e secos sob vácuo (0,43 g, rendimento de 68,0 %, com base na formulação [DyCl₃(dme)₂]). **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para C₈H₂₀Cl₃O₄Dy: C, 21,4 e H, 4,49 %; encontrados: C, 21,1 e H, 4,95 %. Apresenta solubilidade semelhante à do produto **5**.



Esquema 4 – Fluxograma para a preparação do produto **7**.

3.2.1.3. Síntese do complexo [ErCl₃(dme)₂] (Produto 8)

A preparação deste complexo seguiu a mesma metodologia já descrita para o [DyCl₃(dme)₂] (item 3.2.1.2). Neste caso, a reação de desidratação de 0,52 g (1,36 mmol) de ErCl₃·6H₂O em PrⁱOH gerou um sólido rosa claro que foi solubilizado em 10,0 mL de álcool. O volume de 10,0 mL de dme foi adicionado lentamente à solução rosa, gerando um sistema bifásico. Após três dias, houve a formação de cristais rosados no formato de blocos que foram separados por filtração e secos sob vácuo (0,26 g, rendimento de 42,0 %, com base na formulação [ErCl₃(dme)₂]).

Análise elementar: teores (m/m) calculados para C₈H₂₀Cl₃O₄Er: C, 21,2 e H, 4,44 %; encontrados: C, 21,1 e H, 4,93 %. Apresenta solubilidade semelhante à do produto 5.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia de síntese desenvolvida neste trabalho permitiu a preparação de complexos precursores anidros de íons lantanídeos(III), utilizando o teof como agente desidratante, na presença de solventes que funcionam como ligantes O-doadores. Isso levou à obtenção de oito compostos (cinco de Gd^{III}, dois de Dy^{III} e um de Er^{III}) com elevado grau de pureza e bons rendimentos de síntese. Como pode ser observado no esquema da Figura 25, a rota sintética para o íon gadolínio(III) é bastante versátil, uma vez que complexos com diferentes ligantes e/ou nuclearidades foram obtidos a partir de variações nas condições de reação e de cristalização. Dentre estes compostos, o [Gd₂Cl₄(μ-Cl)₂(PrⁱOH)₆] (**1**) e o [{GdCl(μ-Cl)₂(thf)₂}]_n (**2**) foram obtidos pela primeira vez neste trabalho, enquanto *trans*-[GdCl₂(thf)₅]*trans*-[GdCl₄(thf)₂] (**3**), [GdCl₃(thf)₄] (**4**) e [GdCl₃(dme)₂] (**5**) já haviam sido preparados por outras metodologias.⁶¹

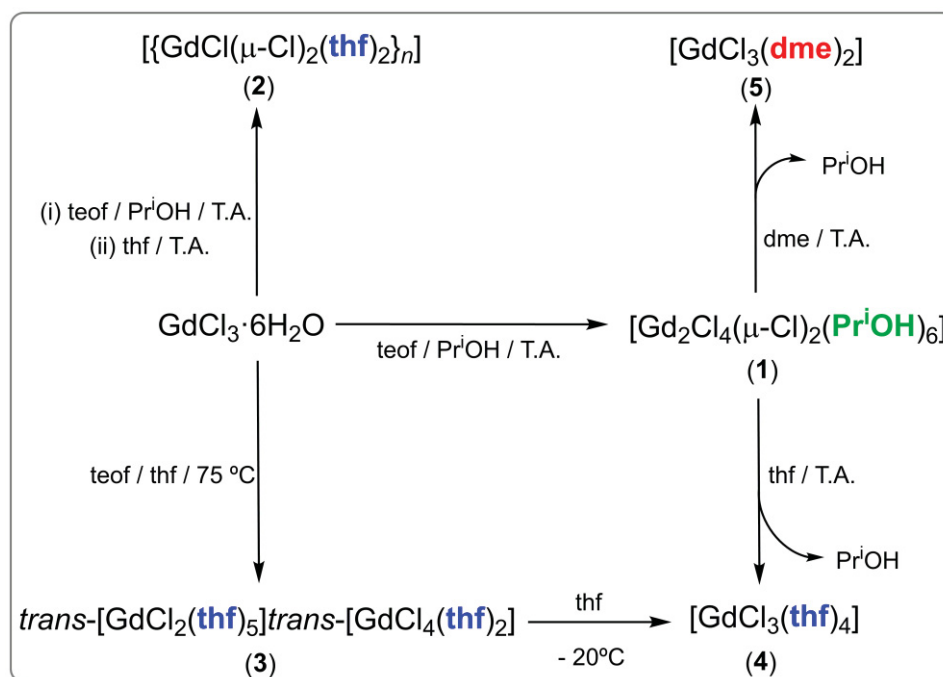


Figura 25 – Rotas sintéticas desenvolvidas neste trabalho para a obtenção de complexos anidros de Gd^{III} com PrⁱOH, thf ou dme como ligantes.

Devido à boa solubilidade do produto **1** em solventes polares tais como dme, thf e metanol, a série de compostos de gadolínio(III) foi expandida (Figura 25) com a obtenção dos produtos **4** e **5**. Adicionalmente, esta rota possibilitou que o

produto **4** também fosse cristalizado a partir de uma solução de **3** em thf resfriada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na literatura, compostos do tipo “LnCl₃(thf)_x” são conhecidos por apresentarem uma grande variabilidade estrutural. Entre eles se incluem complexos mononucleares do tipo [LnCl₃(thf)_y] ($y = 2, 3$ ou 4),^{60, 73} polímeros de coordenação como [LnCl(μ-Cl)₂(thf)₂]_n (Ln = Ce, Pr e Nd)^{60, 73-76} e [La(μ-Cl)₃(thf)₂]_n,⁶¹ e complexos iônicos como *trans*-[LnCl₂(thf)₅]*trans*-[LnCl₄(thf)₂] (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb).^{61, 65, 73, 74, 77, 78} Na tentativa de racionalizar a formação destes compostos, dados estruturais obtidos por DRX de monocristal para cada um deles foram analisados. Neste estudo, cujo resultado é apresentado na forma de gráfico (Figura 26), White e colaboradores avaliaram a relação entre o raio do íon Ln^{III} e o seu número de coordenação (NC) no complexo, a partir da qual observaram que há diminuição do NC conforme o raio iônico diminui em decorrência da contração lantanídica.^{15, 61}

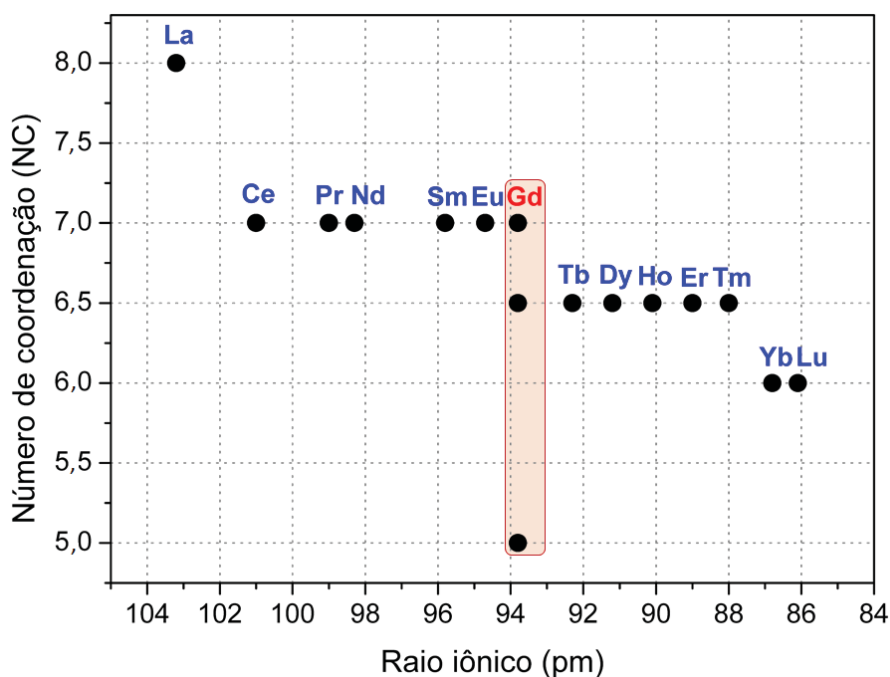


Figura 26 – Correlação entre o número de coordenação e o raio iônico em compostos do tipo “LnCl₃(thf)_x”.⁶¹ Neste gráfico, o NC igual a 6,5 corresponde à média aritmética entre os NC das unidades catiônica “LnCl₂(thf)₅” e aniônica, “LnCl₄(thf)₂”, em um complexo do tipo *trans*-[LnCl₂(thf)₅]*trans*-[LnCl₄(thf)₂].

Desta forma, íons do início da série dos lantanídeos tendem a formar compostos heptacoordenados, ao passo que aqueles localizados no final da série tendem a possuir número de coordenação menor do que sete, como é o caso dos

íons Yb^{III} e Lu^{III}. Como evidenciado na Figura 26, o íon gadolínio(III) é capaz de formar três complexos distintos, $[\{\text{LnCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$ (**2**) e $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ (**4**), em que o metal é heptacoordenado; e *trans*- $[\text{GdCl}_2(\text{thf})_5]$ *trans*- $[\text{GdCl}_4(\text{thf})_2]$ (**3**), em que ocorre tanto a hexa quanto a heptacoordenação. Assim ele pode ser visto como um ponto de transição entre os diferentes íons da série. O arranjo estrutural específico envolvendo a unidade “GdCl₃” parece estar intimamente relacionado com as condições de reação.

Tanto na literatura⁷⁷ quanto no presente trabalho foi observado que, para o disprósio(III), apenas o complexo *trans*- $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5]$ *trans*- $[\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$ (**6**) é cristalizado a partir da reação entre este íon e o thf. Para Willey *et al.*^{60, 77}, a formação de complexos *trans*- $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]$ *trans*- $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]$ ocorre por autoionização do cloreto de lantanídeo(III) na presença de thf à temperatura ambiente ($2 \text{ LnCl}_3(\text{thf})_{3,5} \leftrightarrow [\text{LnCl}_2(\text{thf})_5][\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]$), levando à formação de uma espécie catiônica, $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]^+$, com NC 7, e uma aniônica, $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]^-$, com NC igual a 6.

A rota de desidratação de sais de lantanídeos(III) com teof também permitiu a obtenção, no presente trabalho, de uma série de complexos isoestruturais do tipo $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_2]$ (Ln = Gd (**5**), Dy (**7**) e Er (**8**)). A síntese destes complexos já havia sido descrita na literatura, mas por tratamento de Ln_2O_3 , $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2$ ou $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com cloreto de tionila.⁷⁹ A vantagem da via sintética descrita no presente trabalho reside nas condições amenas de reação e na sua flexibilidade para a obtenção de uma grande variedade de produtos na forma cristalina em diferentes solventes. A formação dos produtos com dme a partir dos complexos anidros com isopropanol (Figura 25 para a conversão de **1** em **5**, por exemplo) é provavelmente favorecida pelo efeito quelato que tem origem na coordenação com o dimetoxietano.

3.2.1. Análise por difratometria de raios X (DRX) de monocristal

Como mencionado anteriormente, foram obtidos cristais dos produtos **1** – **8**, cujas estruturas foram analisadas e resolvidas por DRX de monocristal.

Para facilitar a organização dos resultados, serão apresentados e discutidos primeiramente os dados estruturais dos produtos **1**, **2** (inéditos na literatura) e **4**, e em seguida aqueles referentes aos complexos isoestruturais *trans*-

[LnCl₂(thf)₅]*trans*-[LnCl₄(thf)₂] (Ln = Gd (**3**) e Dy (**6**)) e [LnCl₃(dme)₂] (Ln = Gd (**5**), Dy (**7**) e Er (**8**)).

3.2.1.1. Estrutura do complexo [Gd₂Cl₄(μ-Cl)₂(PrⁱOH)₆] (**1**)

Nos cristais deste complexo binuclear, os centros de gadolínio(III) estão conectados por duas pontes μ-cloreto, como pode ser visto na Figura 27a. A esfera de coordenação de cada centro metálico é completada por três moléculas de PrⁱOH e por dois ânions cloretos terminais.

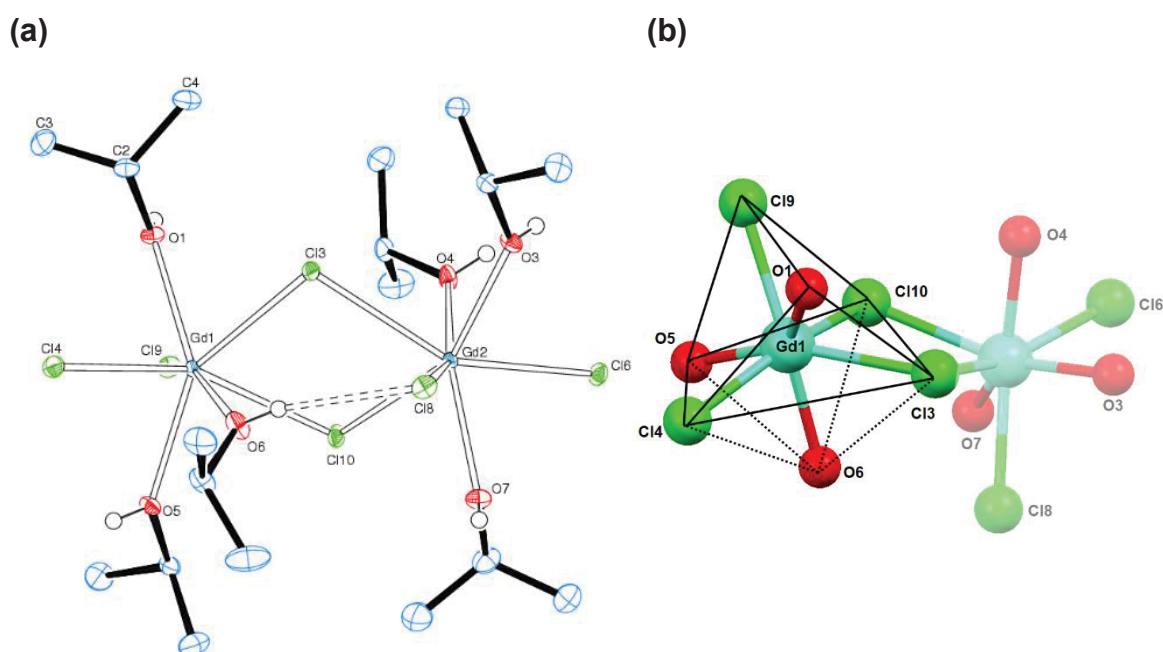


Figura 27 – (a) Representação ORTEP da estrutura do produto **1**, com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50 % da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria octaédrica encapuzada deste complexo. Esta figura foi desenhada com o auxílio do *software* Mercury⁸⁰, a partir dos dados cristalográficos.

O arranjo dos ligantes em torno de cada íon gadolínio(III) impõe ângulos e distâncias de ligação (Tabela 3) tais que a geometria de cada unidade formadora do dímero é a octaédrica encapuzada (*capped octahedral*), como representado na Figura 27b. Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 2Tabela 1 enquanto os ângulos e comprimentos de ligação selecionados estão listados na Tabela 3.

Tabela 2 – Principais dados cristalográficos e de refinamento das estruturas de [Gd₂(μ–Cl)₂(PrOH)₆] (1), [GdCl(μ–Cl)₂(thf)₂]_n] (2) e [GdCl₃(thf)₄] (4)

	1	2	4
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₄₈ Cl ₆ O ₆ Gd ₂	C ₈ H ₁₆ Cl ₃ O ₃ Gd	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₃ O ₄ Gd
Massa molar (g mol ⁻¹)	887,76	407,80	552,01
Temperatura (K)/λ, radiação de Mo K _α (Å)	100(2) / 0.71073	100(2) / 0.71073	100(2) / 0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> –1	<i>C</i> / <i>c</i>
Parâmetros de célula unitária	<i>a</i> = 11,9739(11) Å <i>b</i> = 15,0639(14) Å <i>c</i> = 18,2762(19) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 94,004(4)^\circ$	<i>a</i> = 8,188(4) Å <i>b</i> = 8,480(4) Å <i>c</i> = 9,656(4) Å $\alpha = 79,66(2)^\circ$ $\beta = 70,541(18)^\circ$ $\gamma = 82,603(19)^\circ$	<i>a</i> = 9,0600(5) Å <i>b</i> = 16,3518(9) Å <i>c</i> = 15,4312(8) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 107,061(14)^\circ$
Volume da célula unitária (Å ³)	3288,5(5)	620,2(5)	2185,5(2)
Z	4	1	4
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	1,793	2,184	1,678
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	4,513	5,966	3,417
F(000)	1736	390	1100
Faixa de coleta de dados, θ (°)	2,904 a 27,499	3,081 a 28,408	3,720 a 24,999
Faixa de coleta de dados, <i>hkl</i>	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18

Tabela 2 (continuação) – Principais dados cristalográficos e de refinamento das estruturas de $[\text{Gd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$ (1), $[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$ (2) e $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ (4)

Reflexões coletadas/ únicas	173673/7548	55687/3100	3825/3688
	[R(int) = 0,036]	[R(int) = 0,035]	[R(int) = 0,031]
Correção de absorção		Semi-empírica	
Máximo e mínimo de transmissão	0,7457 e 0,513	0,7457 e 0,5643	0,7457 e 0,6590
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²		
Dados / restrições / parâmetros	7548 / 0 / 313	3100 / 0 / 12	3825 / 2 / 217
<i>Goodness-of-fit</i> (F ²)	1,118	1,106	1,169
Índice R* final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,014, wR ₂ = 0,031	R ₁ = 0,010, wR ₂ = 0,023	R ₁ = 0,019, wR ₂ = 0,053
Índice R* (todos os dados)	R ₁ = 0,015, wR ₂ = 0,031	R ₁ = 0,011, wR ₂ = 0,023	R ₁ = 0,020, wR ₂ = 0,054
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,00 e -0,46	0,55 e -0,36	0,54 e -0,17

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013.⁴³ Coleta de dados e resolução da estrutura: Pacote WinGX;
Refinamento: SHELXL – 2013;^{41,43} Diagramas: ORTEP-3 para Windows.⁴⁴

A média das distâncias de ligação na ponte Gd–(μ -Cl) é igual a 2,76 Å e é maior do que as distâncias Gd–Cl_{terminal} (2,66 Å). As distâncias de ligação Gd–Cl tendem a ficar mais longas à medida que o ânion cloreto tem sua densidade eletrônica distribuída entre dois ou mais centros metálicos, de forma que as distâncias Gd–Cl_{terminal} são menores que Gd–(μ -Cl), como observado experimentalmente para o produto **1**.

Já as distâncias Gd–O_{isopropanol} não variam significativamente entre si, uma vez que seus valores estão entre 2,37 Å e 2,41 Å, conforme os dados da Tabela 3. Estes comprimentos de ligação Gd–O estão dentro da faixa de 2,36 Å a 2,44 Å relatada para outros complexos de gadolínio(III) como [Gd₄Cl₅(CH₃OH)₁₂(OH)₂]Cl₄·3CH₃OH⁸¹ e [{GdFe(OPrⁱ)₆}₂(PrⁱOH)₂]⁸², os quais contêm álcoois e Cl[–] como ligantes em ambientes similares aos do produto **1**.

Tabela 3 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o produto **1**

<i>Distâncias (Å)</i>			
Gd1–O1	2,3920 (12)	Gd2–O3	2,3682 (13)
Gd1–O5	2,4064 (12)	Gd2–O4	2,4027 (13)
Gd1–O6	2,4010 (13)	Gd2–O7	2,3830 (13)
Gd1–Cl3	2,7663 (4)	Gd2–Cl3	2,7944 (4)
Gd1–Cl4	2,6295 (5)	Gd2–Cl6	2,6476 (4)
Gd1–Cl9	2,6782 (4)	Gd2–Cl8	2,6774 (5)
Gd1–Cl10	2,7823 (5)	Gd2–Cl10	2,7234 (4)
<i>Ângulos (°)</i>			
Gd1–Cl3–Gd2	102,487 (15)	Cl10–Gd1–Cl3	75,21 (14)
Gd1–Cl10–Gd2	103,922 (15)	O4–Gd2–Cl3	78,78 (3)
O1–Gd1–Cl3	74,95 (3)	O4–Gd2–O3	78,82 (5)
O1–Gd1–Cl9	76,62 (3)	O3–Gd2–Cl6	77,83 (3)
Cl9–Gd1–Cl4	109,48 (15)	Cl6–Gd2–Cl8	118,69 (14)
Cl9–Gd1–O4	155,02 (4)	Cl8–Gd2–O7	72,92 (3)
Cl4–Gd1–O5	78,94 (3)	O7–Gd2–Cl10	78,05 (3)
O5–Gd1–O6	79,82 (5)	Cl10–Gd2–Cl3	75,69 (14)
O6–Gd1–Cl10	81,19 (4)		

Como demonstrado na Figura 28, há uma ligação de hidrogênio intramolecular de força moderada entre os átomos O6–H60 (associados ao Gd1) e

o Cl8 ligado ao Gd2, com distância igual a 2,59 Å e ângulo O–H–Cl igual a 165°. Esta ligação parece “forçar” um arranjo não-planar do anel Gd1–(μ–Cl)₂–Gd2, como representado na Figura 28. Interessantemente, em complexos com os íons maiores lantânio(III),⁸³ cério(III),⁸⁴ praseodímio(III)⁸⁵ e neodímio(III),⁸⁶ a disposição dos ligantes e a distância Ln···Ln (Tabela 3) impedem a ocorrência desta ligação de hidrogênio observada em **1**, e o anel Ln–(μ–Cl)₂–Ln é planar.

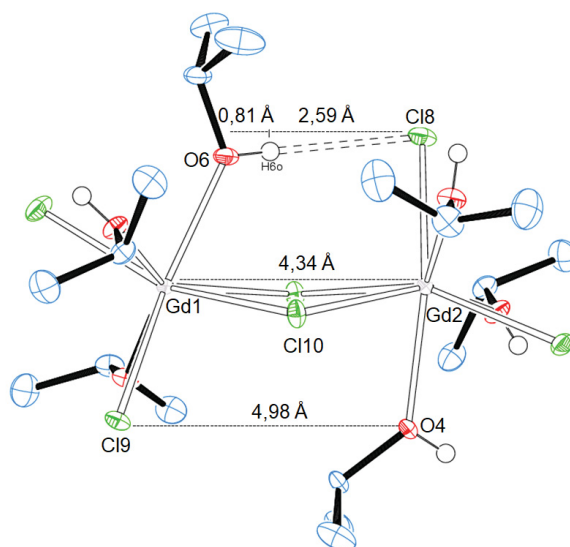


Figura 28 – Representação ORTEP das ligações de hidrogênio intramoleculares presentes no produto **1**, com o esquema de numeração de átomos.

Os ângulos α_1 e α_2 , β_1 e β_2 (Figura 29) que formam o anel Gd1–(μ–Cl)₂–Gd2 são levemente diferentes entre si (Tabela 4), enquanto para os outros íons citados anteriormente os pares α_1/α_2 e β_1/β_2 ângulos são iguais. Esta distinção pode ser vista também como uma consequência da ligação de hidrogênio intramolecular H60–Cl8, discutida anteriormente no produto **1**, a qual é capaz de distorcer a estrutura do arcabouço e que não está presente nos complexos análogos com outros íons lantanídeos.

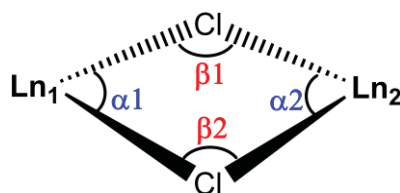
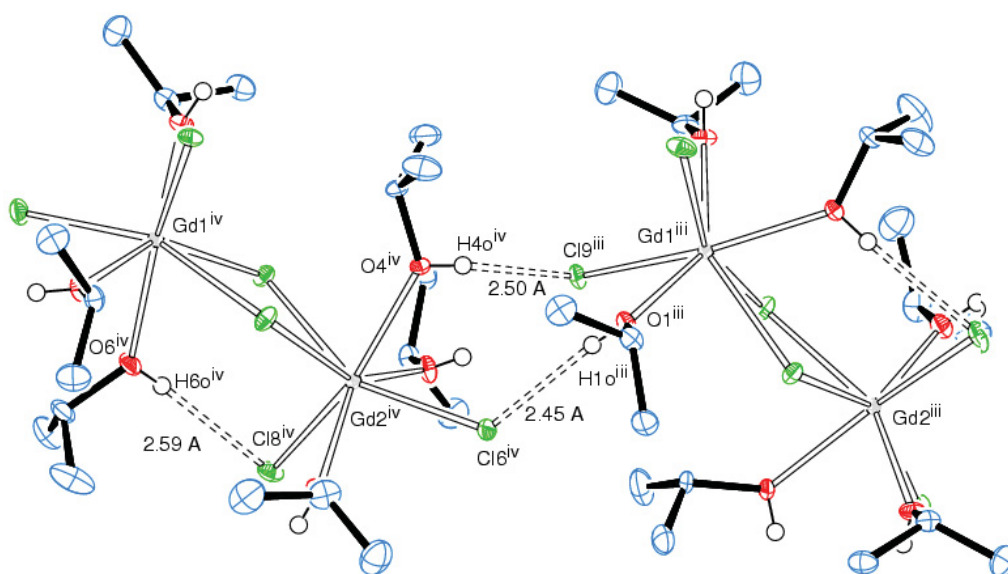


Figura 29 – Representação esquemática evidenciando dos ângulos de ligação α_1 , α_2 , β_1 e β_2 em um complexo binuclear do tipo $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$.

Tabela 4 – Dados experimentais dos ângulos α_1 , α_2 , β_1 e β_2 (°) e distâncias de ligação Ln...Ln (Å) para complexos binucleares do tipo $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$

Ln ^{III}	α_1 (°)	α_2 (°)	β_1 (°)	β_2 (°)	Ln...Ln (Å)
La	71,96	71,96	108,04	108,04	4,795
Ce	72,08	72,08	107,92	107,92	4,719
Pr	71,96	71,96	108,04	108,04	4,680
Nd	72,08	72,08	107,92	107,92	4,646
Gd	75,69	75,21	103,93	102,48	4,336

Além da interação O6–H60, foram observadas ligações de hidrogênio intermoleculares (Figura 30) entre moléculas de isopropanol e ligantes cloretos terminais de cada complexo, de modo a constituir uma rede unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *c* com alternância na orientação do anel Gd1–($\mu\text{-Cl}$)₂–Gd2.

Figura 30 – Representação ORTEP das ligações de hidrogênio intermoleculares presentes no produto **1**, com o esquema de numeração de átomos.

3.2.1.2. Estrutura do complexo $[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$ (**2**)

O produto **2** é um polímero de coordenação unidimensional formado por unidades $\{\text{GdCl}(\text{thf})_2\}$ conectadas por pontes $\mu\text{-Cl}$ (Figura 31a). Os ligantes thf e os cloretos terminais estão dispostos de modo alternado acima e abaixo da cadeia formada pelos átomos de gadolínio e pelos cloretos em ponte. As distâncias de

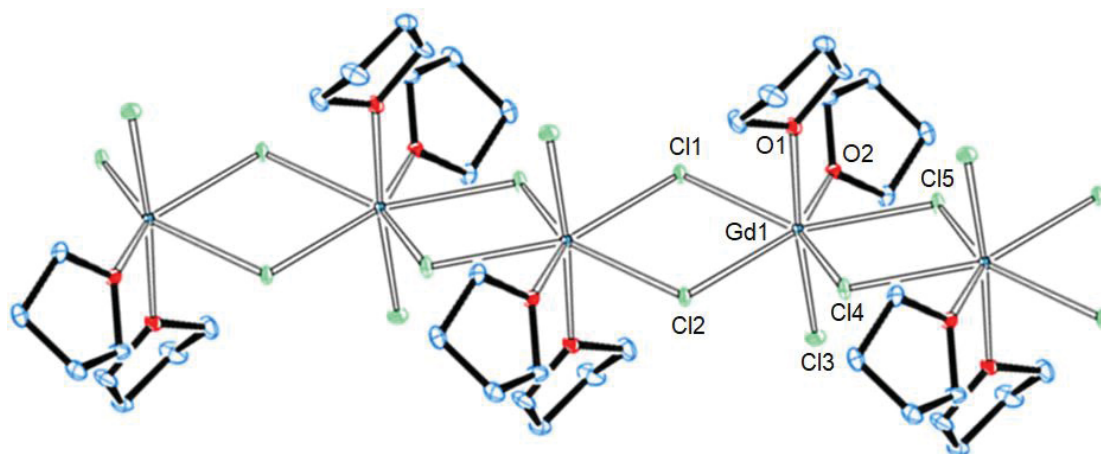
ligação Gd–Cl (Tabela 5) nas pontes apresentam valores distintos entre si (2,77; 2,74 e 2,80 Å) e são maiores do que a ligação Gd–Cl_{terminal} (2,58 Å), conferindo baixa simetria ao ambiente de coordenação do lantanídeo.

Tabela 5 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o produto **2**

<i>Distâncias (Å)</i>			
Gd1–O1	2,4007 (14)	Gd1–Cl3	2,5791 (11)
Gd1–O2	2,4176 (14)	Gd1–Cl4	2,7725 (11)
Gd1–Cl1	2,7406 (10)	Gd1–Cl5	2,7434 (11)
Gd1–Cl2	2,8000 (9)		
<i>Ângulos (°)</i>			
O1–Gd1–Cl3	174,39 (3)	Cl2–Gd1–Cl3	86,94 (3)
Cl2–Gd1–Cl1	73,94 (3)	Cl11–Gd1–Cl3	95,36 (3)
Cl1–Gd1–O2	144,44 (3)	O2–Gd1–O1	94,08 (5)
O2–Gd1–Cl2	140,83 (3)	Cl2–Gd1–O1	98,54 (4)
O2–Gd1–Cl3	82,61 (4)	Cl1–Gd1–O1	84,68 (4)

A média dos ângulos de ligação (μ–Cl)–Gd–(μ–Cl) é de 71,95°, enquanto o ângulo O1–Gd–Cl3_{terminal} é de 174,4°. A geometria em torno de cada íon Gd^{III} é de uma bipirâmide de base pentagonal, conforme representação na Figura 31b.

(a)



(b)

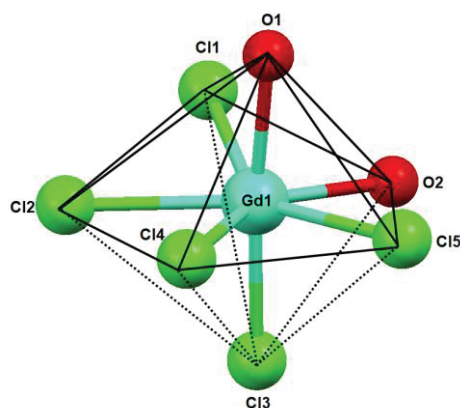


Figura 31 – (a) Representação ORTEP da estrutura do produto **2**, com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50 % da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria bipiramidal de base pentagonal deste complexo.

A distância Gd...Gd medida para o produto **2** é igual a 4,50 Å, valor menor do que as distâncias análogas relatadas para complexos isoestruturais dos íons tripositivos de cério (4,61 Å)⁷⁴, praseodímio (4,58 Å)⁶¹ e neodímio (4,54 Å)⁶⁰. Esta diferença correlaciona-se bem com a diminuição dos raios iônicos na série (1,01; 0,99; 0,983 e 0,938 Å para Ce, Pr, Nd e Gd respectivamente), todos no estado de oxidação +III e com NC = 7.⁸⁷

3.2.1.3. Estrutura do complexo $[GdCl_3(thf)_4]$ (**4**)

Como mencionado anteriormente, a obtenção do produto **4**, $[GdCl_3(thf)_4]$, foi alcançada seguindo duas rotas distintas (Figura 25). A análise dos cristais deste produto por DRX de monocristal revelou um complexo mononuclear em que o íon gadolínio(III) é heptacoordenado, onde estão presentes três ligantes cloreto terminais e quatro moléculas de thf, como representado na Figura 32a. A média dos ângulos de ligação O–Gd1–O é de 72° e dos ângulos Cl–Gd–Cl é de 172 ° (Tabela 6). Estes valores conferem a este complexo a geometria bipiramidal pentagonal (Figura 32b), e estão de acordo com aqueles descritos na literatura.⁸⁸

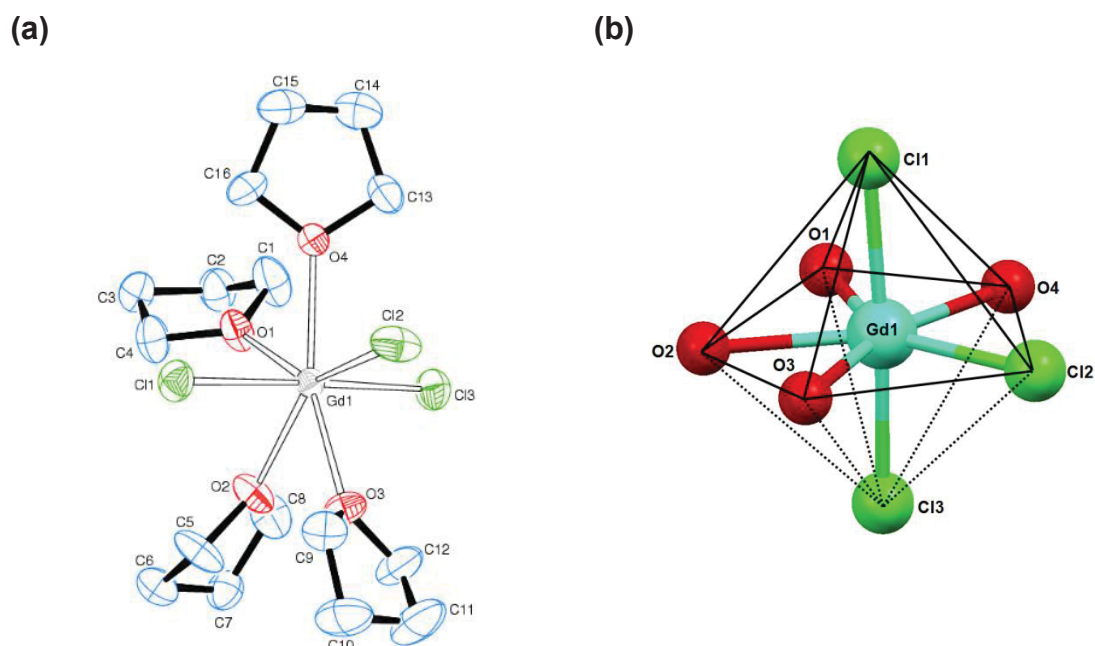


Figura 32 – (a) Representação ORTEP da estrutura do produto **4**, com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria bipiramidal de base pentagonal deste complexo.

Tabela 6 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o produto **4**

<i>Distâncias (Å)</i>			
Gd1–O1	2,4710 (4)	Gd1–Cl1	2,6309 (17)
Gd1–O2	2,4720 (4)	Gd1–Cl2	2,6527 (16)
Gd1–O3	2,4220 (4)	Gd1–Cl3	2,6292 (17)
Gd1–O4	2,4260 (4)		
<i>Ângulos (°)</i>			
O1–Gd1–O4	68,64 (14)	O2–Gd1–O1	70,64 (13)
O4–Gd1–Cl2	75,99 (11)	Cl1–Gd1–Cl3	172,25 (6)
Cl2–Gd1–O3	76,05 (11)	Cl1–Gd1–Cl2	93,88 (5)
O3–Gd1–O2	68,66 (15)	Cl1–Gd1–O1	87,57 (10)

As médias das distâncias de ligação Gd1–Cl e Gd1–O (2,64 Å e 2,45 Å respectivamente) estão de acordo com os valores apresentados por Willey *et al.* para este mesmo complexo, [GdCl₃(thf)₄].⁸⁸ Além disso, na literatura são conhecidos complexos de mesma formulação, [LnCl₃(thf)₄], com neodímio(III)⁸⁹, samário(III)⁹⁰ e európio(III).⁹¹ Para estes complexos, as médias das distâncias de ligação Ln–Cl [Ln = Nd (2,67 Å); Sm (2,66 Å); Eu (2,63 Å) e Gd (2,64 Å)] e Ln–O [Ln = Nd (2,50 Å); Sm (2,49 Å); Eu (2,45 Å) e Gd (2,45 Å)] seguem a mesma

tendência decrescente em função do raio iônico do íon central em decorrência da contração lantanídica.¹⁵

Na cela unitária do produto **4** (Figura 33) é possível observar que não há presença de quaisquer interações entre as unidades moleculares e que a menor distância entre os centros de gadolínio(III) é igual a 8,793 Å.

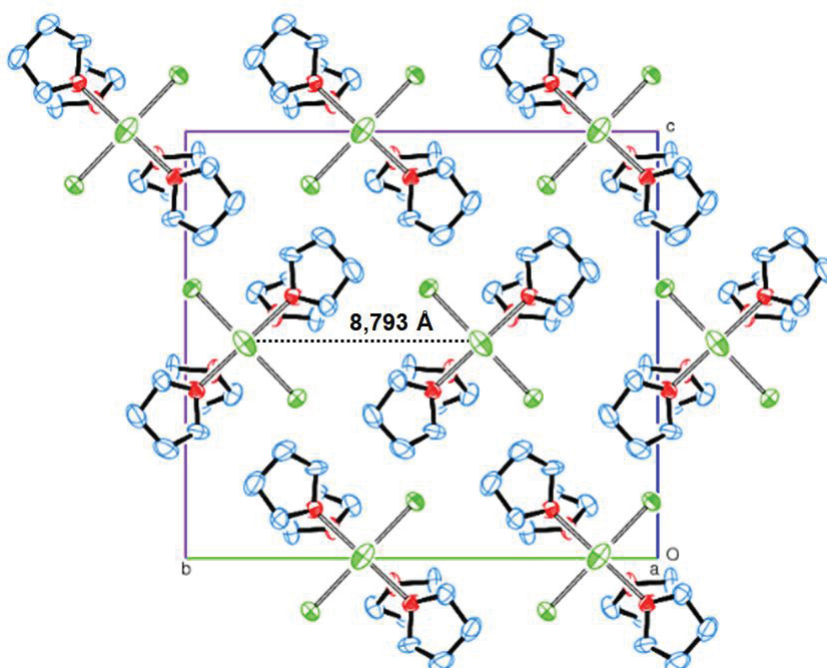


Figura 33 – Representação ORTEP da cela unitária do produto **4**.

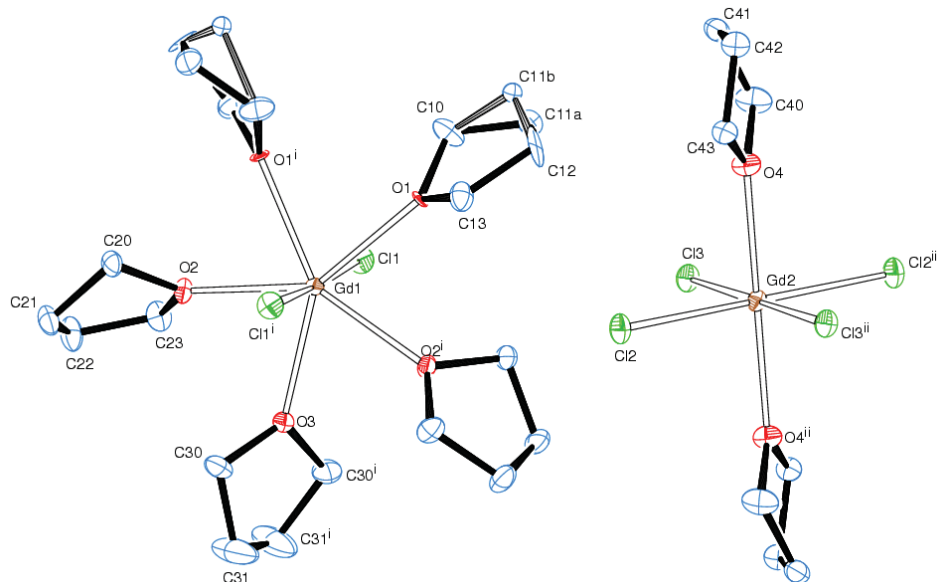
3.2.1.4. Estrutura dos complexos $\text{trans-[LnCl}_2(\text{thf})_5\text{]}^+\text{trans-[LnCl}_4(\text{thf})_2\text{]}^-$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**3**) e Dy (**6**))

Os complexos **3** e **6** são isoestruturais e consistem em uma unidade catiônica, $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]^+$, e uma aniônica, $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]^-$ (Figura 34). No cátion, o centro heptacoordenado de lantanídeo(III) está ligado a dois cloretos terminais e cinco moléculas de thf. A disposição espacial dos ligantes e os ângulos de ligação envolvendo o íon lantanídeo refletem a geometria bipiramidal pentagonal (Figura 34b), enquanto no ânion hexacoordenado $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]^-$, formado por dois ligantes thf em orientação *trans* e quatro cloretos terminais, a geometria é octaédrica (Figura 34c).

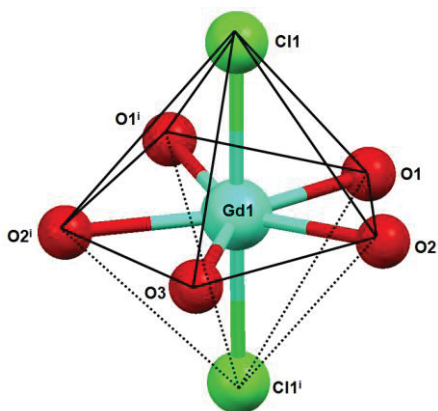
As distâncias Ln1–Cl, Ln1–O, Ln2–Cl e Ln2–O e ângulos de ligação para estes compostos relatados na literatura estão de acordo com aqueles obtidos neste trabalho.^{61, 77} Nestes complexos é possível observar que todas as distâncias

(Tabela 7) são um pouco maiores no complexo com gadolínio(III), em virtude da leve variação do raio iônico deste íon (93,8 pm) em relação ao disprosio(III), 91,2 pm.¹⁵

(a)



(b)



(c)

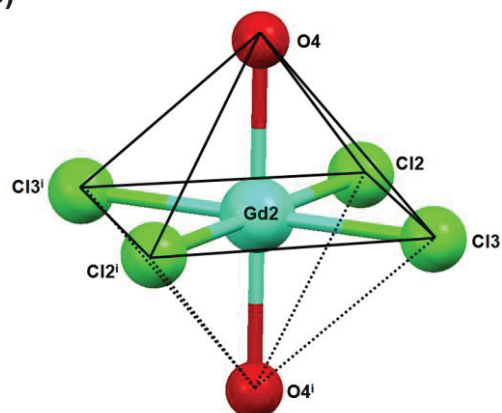


Figura 34 – Em (a) está a representação ORTEP da estrutura do produto **3**, com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50 % da densidade eletrônica em cada átomo. Representação da geometria (b) bipiramidal de base pentagonal da unidade catiônica, $[\text{GdCl}_2(\text{thf})_5]^+$, e (c) octaédrica do ânion $[\text{GdCl}_4(\text{thf})_2]^-$. A representação ORTEP do produto **6** é apresentada no Anexo 1.

Tabela 7 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para *trans*-[LnCl₂(thf)₅]*trans*-[LnCl₄(thf)₂] (Ln = Gd (**3**) e Dy (**6**))

	3	6
Fórmula molecular	C ₂₈ H ₅₆ Cl ₆ O ₇ Gd ₂	C ₂₈ H ₅₆ Cl ₆ O ₇ Dy ₂
Massa molar (g mol ⁻¹)	1031,92	1042,42
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/c
Temperatura (K)/λ, Mo K _α (Å)	100(2); 0,71073	100 (2); 0,71073
Parâmetros de cela unitária	<i>a</i> = 12,5685(11) Å <i>b</i> = 11,4240(10) Å <i>c</i> = 26,624(3) Å <i>β</i> = 94,117(3)°	<i>a</i> = 12,5509(10) Å <i>b</i> = 11,3841(9) Å <i>c</i> = 26,6104(18) Å <i>γ</i> = 93,812(2)°
Volume da cela unitária (Å ³)	3812,9(6)	3793,7(5)
Z	4	4
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	1,798	1,825
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	3,908	4,371
F(000)	2040	2056
Faixa de coleta de dados, θ (°)	3,567 a 28,980	2,921 a 29,996
Faixa de coleta de dados, <i>hkl</i>	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Reflexões coletadas / únicas	108658/4812 [R(int) = 0,093]	5516/4790 [R(int) = 0,055]
Correção de absorção	Semi-empírica	
Máximo e mínimo de transmissão	0,7457 e 0,6401	0,7461 e 0,6175
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	4812 / 5 / 197	5516 / 2 / 202
<i>Goodness-of-fit</i> (F ²)	1,062	1,103
Índice R* final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,042, wR ₂ = 0,096	R ₁ = 0,030, wR ₂ = 0,058
Índice R* (todos os dados)	R ₁ = 0,059, wR ₂ = 0,102	R ₁ = 0,040, wR ₂ = 0,060
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	3,32 e -0,87	1,28 e -2,06

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013.⁴³ Coleta de dados e resolução da estrutura: Pacote WinGX; Refinamento: SHELXL – 2013;⁴¹⁻⁴³ Diagramas: ORTEP-3 para Windows.⁴⁴

A unidade catiônica ($[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]^+$) destes complexos exibe um ângulo de ligação Cl1-Ln1-O1^i ligeiramente diferente (177°) do esperado para uma bipirâmide de base pentagonal perfeita (Figura 35 e Tabela 9), ao passo que, no ânion $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]^-$, o ângulo O4-Ln2-O4^{ii} é praticamente igual a 180° (Tabela 9). Outros elementos de simetria evidentes nestas estruturas são os planos de reflexão que englobam os átomos Ln1, O1, O1ⁱ, O2, O2ⁱ e O3 no cátion e Ln2, Cl2, Cl2ⁱⁱ, Cl3 e Cl3ⁱⁱ no ânion (Figura 35).

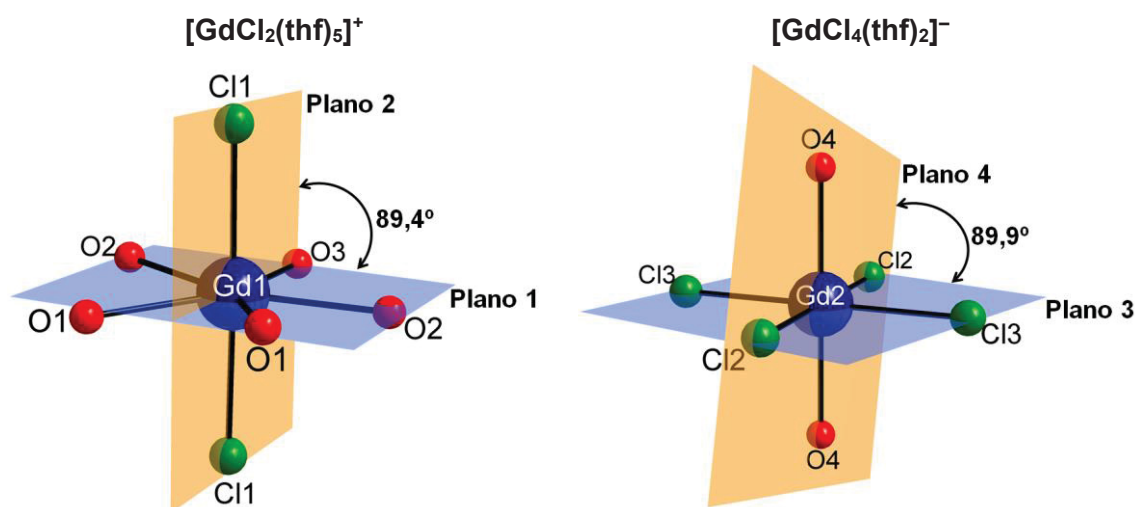


Figura 35 – Representação dos planos de reflexão no complexo *trans*- $[\text{GdCl}_2(\text{thf})_5]^+$ *trans*- $[\text{GdCl}_4(\text{thf})_2]^-$. Esta figura foi desenhada com o auxílio do *software* Diamond^{92, 93}, a partir dos dados cristalográficos.

Os valores das distâncias entre estes átomos e os planos estão listados na Tabela 8 apenas para a espécie catiônica, uma vez que na aniônica todos os átomos estão localizados exatamente sobre os planos.

Tabela 8 – Distâncias entre os átomos e os planos 1 e 2 na unidade catiônica nos produtos 3 e 6

	3	6		3	6
	Plano 1			Plano 2	
Ln1	0	0	Ln1	0,0430	0,03500
O1	0,161	0,165	Cl1	0,0210	0,0170
O1ⁱ	0,161	0,165	Cl1ⁱ	0,0210	0,0170
O2	0,100	0,103	O2	0	0
O2ⁱ	0,100	0,103			
O3	0	0			

Estas características estruturais são muito valiosas do ponto de vista do magnetismo molecular, como apresentado anteriormente (seção 1.2) e que será objeto de estudo nas próximas seções desta tese.

Tabela 9 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para os produtos **3** e **6**

<i>Distâncias (Å)</i>	3	6
Ln1–O1	2,409(3)	2,390(2)
Ln1–O2	2,401(3)	2,379(2)
Ln1–O3	2,414(5)	2,393(3)
Ln1–Cl1	2,6105(11)	2,5802(8)
Ln2–O4	2,363(4)	2,339(2)
Ln2–Cl2	2,6570(11)	2,6313(8)
Ln2–Cl3	2,6359(11)	2,6041(8)
<i>Ângulos (°)</i>	3	6
O1–Ln1–O2 ⁱ	73,32(11)	72,46(7)
O2 ⁱ –Ln1–O3	71,74(8)	71,75(5)
O3–Ln1–O2	71,74(8)	71,75(5)
O2–Ln1–O1 ⁱ	72,32(11)	72,46(7)
Cl1–Ln1–Cl1 ⁱ	176,99(6)	177,54(4)
Cl1–Ln1–O1	85,99(8)	85,88(5)
Cl1–Ln1–O2 ⁱ	86,43(8)	86,56(6)
Cl1–Ln1–O3	91,50(3)	91,23(2)
Cl2–Ln2–Cl3	92,30(4)	92,24(3)
Cl3–Ln2–Cl2 ⁱⁱ	87,70(4)	87,76(3)
Cl2 ⁱⁱ –Ln2–Cl3 ⁱⁱ	92,30(4)	92,24(3)
Cl3 ⁱⁱ –Ln2–Cl2	87,70(4)	87,76(3)
Cl3–Ln2–O4	90,00(9)	90,03(6)

Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes Xⁱ: $-x+1, y, -z+3/2$; Xⁱⁱ: $-x+1/2, -y+3/2, -z+2$.

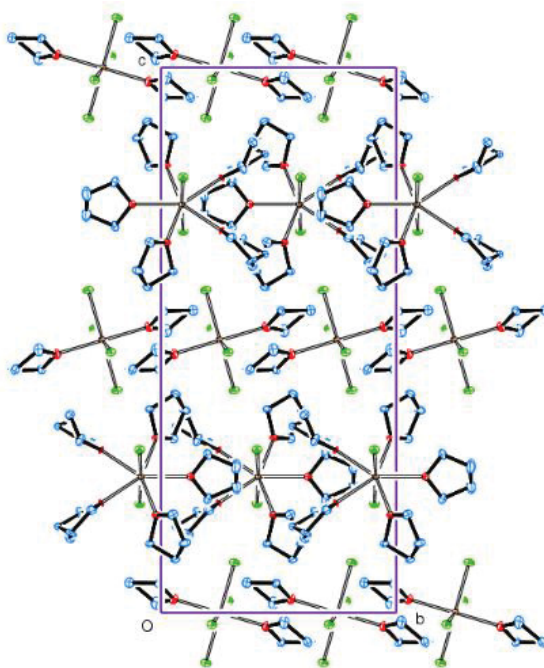


Figura 36 – Representação ORTEP da cela unitária do produto **3**

Na cela unitária destes compostos é possível observar que as unidades $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]^+$ e $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]^-$, estão organizadas de forma alternada (Figura 36). Para o produto **3**, a distância $\text{Gd} \cdots \text{Gd}$ tanto entre as unidades catiônicas quanto entre as aniônicas é de 8,492 Å, enquanto a distância $\text{Gd}_{\text{cati\~{o}n}} \cdots \text{Gd}_{\text{ani\~{o}n}}$ é 7,788 Å. No produto **6**, por sua vez, as distâncias $\text{Dy}_{\text{cati\~{o}n}} \cdots \text{Dy}_{\text{cati\~{o}n}}$, $\text{Dy}_{\text{ani\~{o}n}} \cdots \text{Dy}_{\text{ani\~{o}n}}$ e $\text{Dy}_{\text{cati\~{o}n}} \cdots \text{Dy}_{\text{ani\~{o}n}}$ são iguais a 8,472; 8,472 e 7,769 Å, respectivamente.

Na literatura são descritos complexos isoestruturais com os íons tripositivos de térbio⁷⁴, hólmio⁷⁸, érbio^{61, 90} e itérbio⁶⁵, além do gadolínio⁶¹ e o disprósio apresentados nesta tese.⁷⁷ No entanto, a rota sintética desenvolvida no presente trabalho para a preparação destes compostos é simples e eficiente em comparação às rotas relatadas, como é o caso do complexo *trans*- $[\text{GdCl}_2(\text{thf})_5]\textit{trans}$ - $[\text{GdCl}_4(\text{thf})_2]$, preparado a partir de gadolínio metálico e hexacloroetano (C_2Cl_6) em thf. A principal dificuldade na utilização deste procedimento relatado por Deacon *et al.*, consiste no longo período para solubilizar o Gd^0 em ultrassom durante 12 h, além de etapas de cristalização adicionais para a obtenção do produto na sua forma pura.⁶¹

Por outro lado, neste trabalho de doutorado, o material de partida $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é solubilizado ao longo de 40 min e o produto cristalino é obtido em boa quantidade após 24 h, sem a necessidade de purificação.

3.2.1.5. Estrutura da série [LnCl₃(dme)₂] (Ln = Gd (**5**), Dy (**7**) e Er (**8**))

Os produtos **5**, **7** e **8** são complexos mononucleares e isoestruturais (Figura 37a), em que o centro metálico está coordenado a duas unidades do ligante 1,2-dimetóxietano (dme) e três cloretos terminais, estes últimos responsáveis pelo balanço de carga do íon Ln^{III}. Os principais dados cristalográficos destes complexos estão listados na Tabela 10 e as distâncias e ângulos de ligação na Tabela 11.

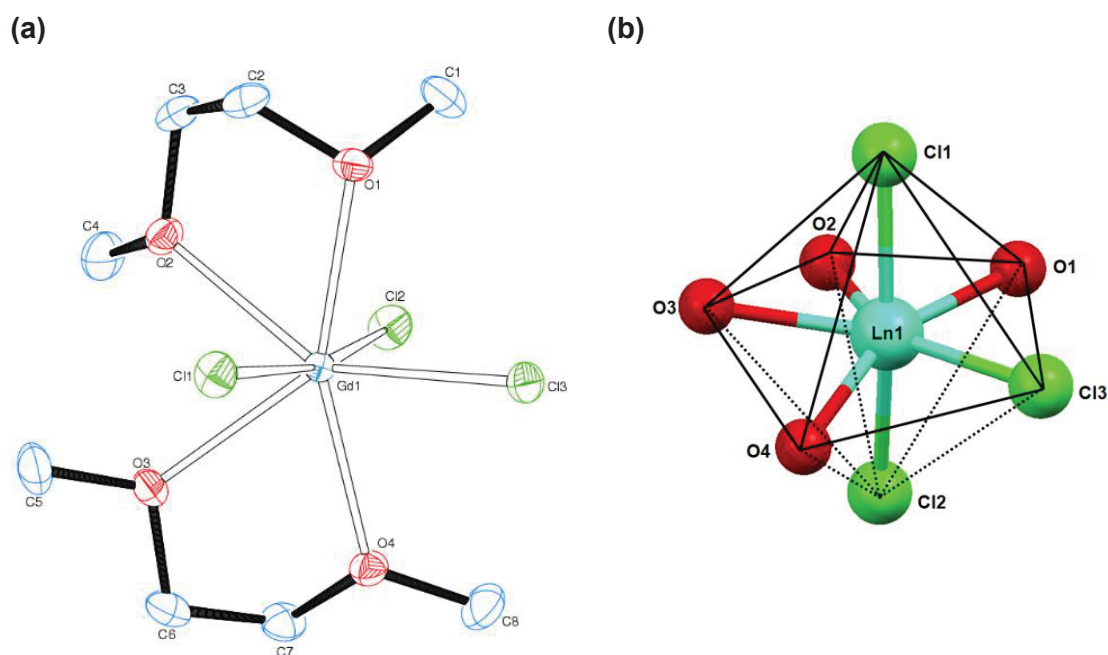


Figura 37 – (a) Representação ORTEP da estrutura do produto **5**, com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria bipirâmidal pentagonal deste complexo. As representações ORTEP dos produtos **7** e **8** são apresentadas no Anexo 1.

As três distâncias de ligação Ln–Cl apresentam uma pequena variação no mesmo complexo, enquanto as distâncias Ln–O diferem entre si (Tabela 11), e neste caso, é possível observar a presença de uma distância menor (Ln–O1), duas intermediárias (Ln–O3 e Ln–O4) e uma maior (Ln–O2).

Nesta série de complexos, o centro metálico é heptacoordenado com geometria bipirâmidal de base pentagonal distorcida (Figura 37b), na qual os átomos Cl(1) e Cl(2) ocupam as posições axiais e formam, com o metal um ângulo de aproximadamente 168°. Já os átomos de Ln, O e Cl3 formam um plano perpendicular a este eixo e ao plano formado pelo metal e pelos cloretos.

Tabela 10 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para [LnCl₃(dme)₂] (Ln = Gd (5), Dy (7) e Er (8))

	5	7	8
Fórmula molecular	C ₈ H ₂₀ Cl ₃ O ₄ Gd	C ₈ H ₂₀ Cl ₃ O ₄ Dy	C ₈ H ₂₀ Cl ₃ O ₄ Er
Massa molar (g mol ⁻¹)	443,84	449,09	453,85
Temperatura (K)/λ, Mo K _α (Å)	100(2) / 0.71073	100(2) / 0.71073	100(2) / 0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Parâmetros de célula unitária	<i>a</i> = 11,4344(8) Å <i>b</i> = 8,8655(6) Å <i>c</i> = 15,6127(11) Å β = 104,808(2)°	<i>a</i> = 11,3486(7) Å <i>b</i> = 8,8051(6) Å <i>c</i> = 15,5496(11) Å β = 104,589(3)°	<i>a</i> = 11,2870(7) Å <i>b</i> = 8,7900(6) Å <i>c</i> = 15,5135(11) Å β = 104,612(3)°
Volume da célula unitária (Å ³)	1530,12(18)	1503,70(18)	1489,36(17)
Z	4	4	4
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	1,927	1,984	2,024
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	4,854	5,498	6,169
F(000)	860	868	876
Faixa de coleta de dados, θ (°)	3,545 a 28,341	3,562 a 27,500	3,569 a 27,496
Faixa de coleta de dados, <i>hkl</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20

Tabela 10 (continuação) – Principais dados cristalográficos e de refinamento para [LnCl₃(dme)₂] (Ln = Gd (5), Dy (7) e Er (8))

Reflexões coletadas/ únicas	113480/3817	110898/3457	96768/3418
	[R(int) = 0,040]	[R(int) = 0,043]	[R(int) = 0,063]
Correção de absorção		Semi-empírica	
Máximo e mínimo de transmissão	0,7457 e 0,5810	0,7457 e 0,5965	0,7457 e 0,7118
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²		
Dados / restrições / parâmetros	3817 / 0 / 145	3457 / 0 / 145	3453 / 1 / 145
<i>Goodness-of-fit</i> (F ²)	1,133	1,082	1,105
Índice R* final [$>2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,013 , wR ₂ = 0,027	R ₁ = 0,011, wR ₂ = 0,024	R ₁ = 0,021, wR ₂ = 0,047
Índice R* (todos os dados)	R ₁ = 0,016, wR ₂ = 0,027	R ₁ = 0,013, wR ₂ = 0,025	R ₁ = 0,023, wR ₂ = 0,048
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,28 e -0,46	0,34 e -0,47	0,94 e -0,99

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013.⁴³ Coleta de dados e resolução da estrutura: Pacote WinGX;
Refinamento: SHELXL – 2013;⁴¹⁻⁴³ Diagramas: ORTEP-3 para Windows.⁴⁴

Tabela 11 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para os produtos **5**, **7** e **8**

<i>Distâncias (Å)</i>	5	7	8
Ln1–O1	2,4207(11)	2,3977(10)	2,3687(13)
Ln1–O2	2,4968(10)	2,4727(10)	2,4464(13)
Ln1–O3	2,4635(10)	2,4381(10)	2,4100(13)
Ln1–O4	2,4708(11)	2,4474(10)	2,4210(13)
Ln1–Cl1	2,6324(4)	2,5999(4)	2,5839(5)
Ln1–Cl2	2,6344(4)	2,5975(4)	2,5862(5)
Ln1–Cl3	2,6283(4)	2,6096(4)	2,5850(5)
<i>Ângulos (°)</i>	5	7	8
O1–Ln1–O2	66,74(4)	67,33(3)	67,04(4)
O2–Ln1–O3	72,27(4)	71,81(3)	71,46(4)
O3–Ln1–O4	66,06(4)	66,65(3)	67,86(5)
O4–Ln1–Cl3	80,55(3)	80,41(3)	79,38(3)
Cl3–Ln1–O1	80,25(3)	79,75(3)	80,34(3)
Cl1–Ln1–Cl2	167,985(13)	168,485(12)	168,784(16)
O1–Ln1–Cl1	84,92(3)	89,59(3)	107,21(3)
O2–Ln1–Cl1	89,71(3)	78,60(3)	79,32(3)
O3–Ln1–Cl1	79,40(3)	97,95(3)	90,22(3)
O4–Ln1–Cl1	104,40(3)	81,51(3)	84,77(3)
Cl3–Ln2–Cl1	91,958(14)	97,350(12)	91,157(16)
O1–Ln1–Cl2	89,27(3)	84,83(3)	81,53(3)
O2–Ln1–Cl2	78,32(3)	89,59(3)	98,27(3)
O3–Ln1–Cl2	97,76(3)	79,36(3)	78,66(3)
O4–Ln1–Cl2	81,66(3)	107,27(3)	89,62(3)
Cl3–Ln2–Cl2	97,420(14)	91,571(13)	97,357(16)

Na cela unitária (Figura 38) não é observado nenhum tipo de interação entre as unidades moleculares. Os dois anéis de cinco membros, bem como os ligantes cloretos de cada complexo, estão dispostos de forma alternada na cela, pois desta forma há menor repulsão entre as densidades eletrônicas destas espécies. A menor distância Ln...Ln nestes complexos é de 7,096; 7,091 e 7,084 Å para o gadolínio(III), disprósio(III) e érbio(III), respectivamente.

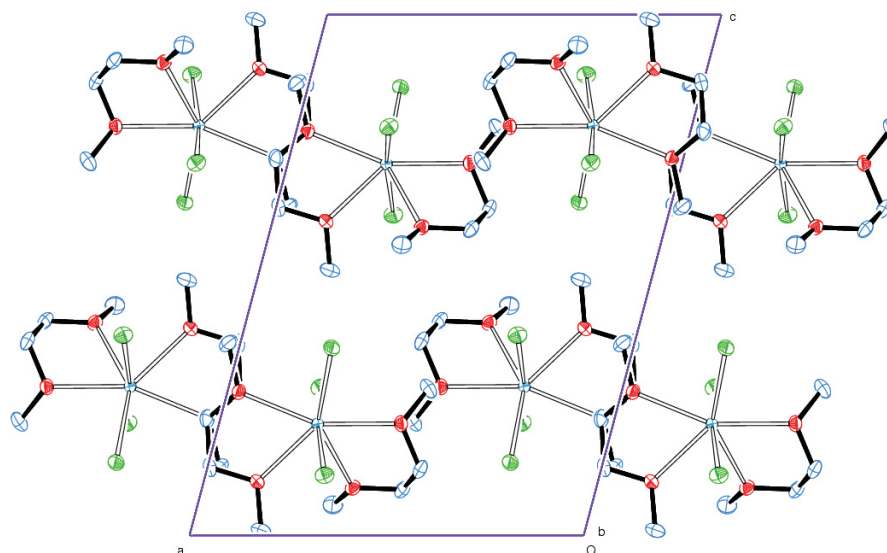


Figura 38 – Representação ORTEP da cela unitária do produto **5**.

Na literatura são encontrados complexos pertencentes a esta mesma classe, $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_2]$, onde Ln^{III} = neodímio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio.⁷⁹ Em uma análise das médias das distâncias de ligação Ln–Cl e Ln–O nesta ampla série de complexos isoestruturais, nota-se a relação esperada entre estas distâncias e o raio iônico do íon lantanídeo¹⁵, como demonstrado na Figura 39 a seguir:

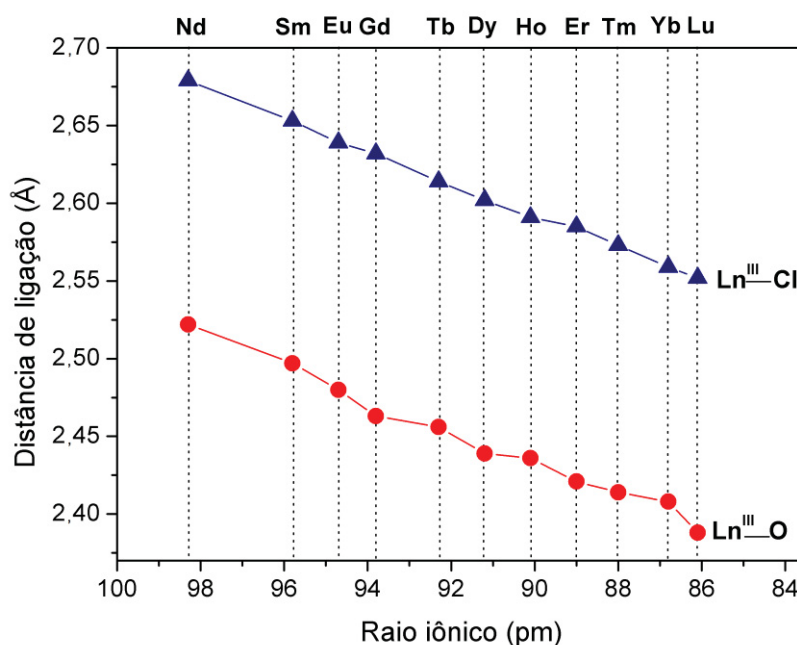


Figura 39 – Distâncias de ligação Ln^{III}–Cl e Ln^{III}–O *versus* raios iônicos na classe de complexos $[\text{LnCl}_3(\text{dme})_2]$.

É importante ressaltar que nos complexos com dme, ao contrário daqueles com thf, não foi observada nenhuma outra geometria ou nuclearidade além das caracterizadas em [LnCl₃(dme)₂]. Esta ocorrência é devida, provavelmente, ao volume e ao efeito quelato proporcionado pelo ligante, que combinados levam à formação de um único tipo de complexo.

3.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

No espectro de IV-TF do produto cristalino **1** (Figura 40) é observada uma banda de alta intensidade em 3378 cm⁻¹, atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ do isopropanol envolvido em ligações de hidrogênio. As vibrações $\nu(\text{CO})$ e $\rho_r(\text{CH}_3)$ ocorrem em 1088 e 930 cm⁻¹, respectivamente, enquanto a banda em 813 cm⁻¹ pode ser atribuída a uma vibração do esqueleto carbônico do PrⁱOH.^{40, 94}

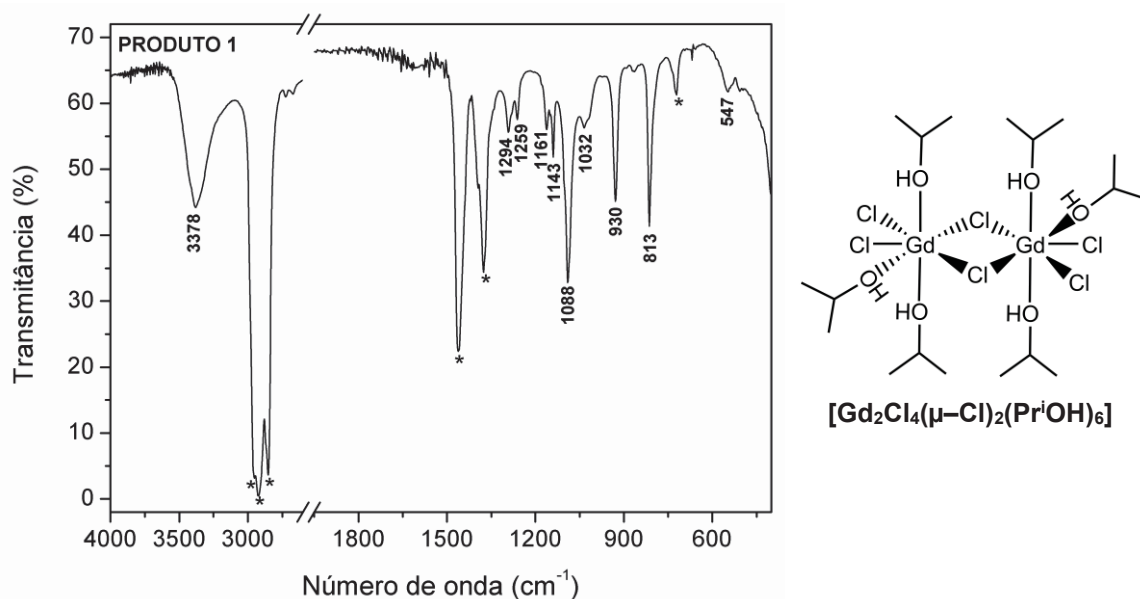


Figura 40 – Espectro de IV-TF para os cristais do produto **1** em emulsão com óleo mineral, Nujol. As bandas de absorção características do Nujol estão marcadas com asteriscos, como já mencionado no Experimental.

Os espectros de IV-TF para os compostos com thf como ligantes (produtos **2 – 4 e 6**) são muito similares entre si (Figura 41); neles é observada uma banda de alta intensidade na região de 865 cm⁻¹, atribuída ao estiramento $\nu_s(\text{C-O-C})_{\text{thf}}$, e uma banda em torno de 1022 cm⁻¹ para $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})_{\text{thf}}$, confirmando a presença de

thf nos produtos.^{60, 94} As demais bandas da Figura 41 são características das vibrações do esqueleto carbônico da molécula de thf.

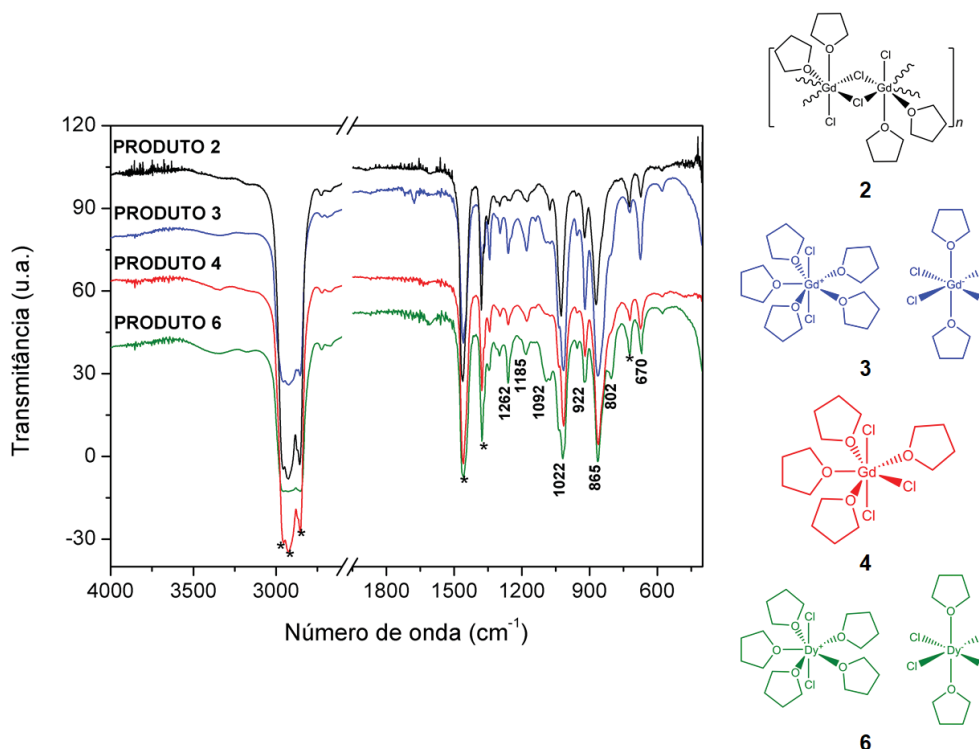


Figura 41 – Sobreposição dos espectros de IV-TF para os cristais dos (a) produtos **2 – 4** e **6**, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

Os espectros de IV-TF dos produtos com 1,2-dimetóxietano também são muito similares entre si, com bandas bem definidas e agudas. As absorções em 858 cm⁻¹ ($\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{dme}}$) e 1078 cm⁻¹ ($\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{dme}}$) também estão presentes nos espectros dos produtos **5**, **7** e **8** (Figura 42), além das bandas em 1187 e 1033 cm⁻¹ ($\rho_r(\text{CH}_3)$), 974 cm⁻¹ ($\nu(\text{CO})$) e 830 cm⁻¹ ($\rho(\text{CH}_3)$) do ligante dme.⁴⁰ As bandas em 467 e 564 cm⁻¹ podem ser tentativamente atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{Ln}-\text{O})$, pois em complexos de lantanídeos contendo β -dicetonatos são relatados dois estiramentos associados às ligações Ln–O entre 408 e 534 cm⁻¹.⁹⁵

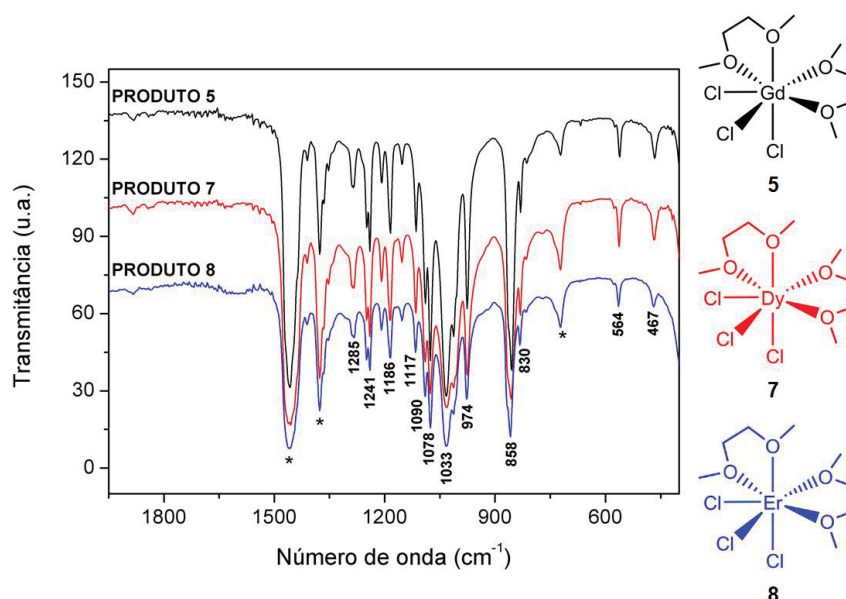


Figura 42 – Sobreposição dos espectros de IV-TF para os cristais dos produtos **5**, **7** e **8** com ampliação entre 1950 a 400 cm⁻¹ para melhor visualização das bandas nesta região.

3.2.3. Caracterização dos complexos de gadolínio(III) (produtos 1 – 5) por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os experimentos de RPE foram realizados com o objetivo de diferenciar espectroscopicamente os complexos de gadolínio(III), especialmente no estado sólido, pois por exemplo, como visto anteriormente, os espectros de IV-TF dos complexos contendo thf não apresentam perfis suficientemente distintos. Na tentativa de explorar e estudar por RPE o comportamento magnético dos íons de lantanídeos(III) utilizados neste trabalho, foram feitos experimentos também com os complexos contendo Dy^{III} e Er^{III}, porém, nesses casos não foi observado nenhum sinal em banda X (9,75 GHz), seja à temperatura ambiente ou a 77 K. De fato, na literatura, estes íons são conhecidos por apresentarem espectros de RPE somente em temperaturas abaixo de 10 K, devido à rápida relaxação *spin-rede*.⁹⁶⁻⁹⁸

Desta forma, espectros foram registrados para os produtos **1 – 5** no estado sólido (cristais macerados) e em solução com isopropanol/tolueno (1:1 v/v) (produto **1**), thf (produtos **2 – 4**) ou dme (produto **5**) como solventes. No estado sólido, os espectros (Figura 43) registrados à temperatura ambiente e a 77 K diferem daqueles que são conhecidos na literatura como “espectros U”. Um exemplo deste tipo de espectro é mostrado mais adiante na Figura 46. Tal denominação vem da palavra inglesa “*ubiquitous*”, que significa “presente em todo lugar; onipresente”,

sendo utilizada para espectros de RPE obtidos a partir de baixas concentrações de íons Gd^{III} uniformemente diluídos (dispersos) em matrizes vítreas diamagnéticas. Eles são caracterizados por sinais com três valores do fator g , próximos a 2,0, a 2,8 e a 6,0, que estão associados a sítios com campos cristalinos fracos de diferentes simetrias (tetraédrica, octaédrica e cúbica com distorções variadas) ocupados pelos íons Gd^{III} nessas matrizes, e a números de coordenação maiores do que seis.^{99, 100}

Para complexos de gadolínio(III) “in bulk”, ou seja, não diluídos, uma descrição detalhada dos espectros registrados no estado sólido torna-se difícil pois nestes são obtidos sinais bastante alargados (Figura 43), os quais são consequência das interações dipolares entre as espécies portadoras de spin na rede cristalina. Estas interações são fortes porque, no estado sólido, a diluição dos centros paramagnéticos deve-se apenas à presença dos ligantes, que não são volumosos o suficiente para promoverem uma separação efetiva.

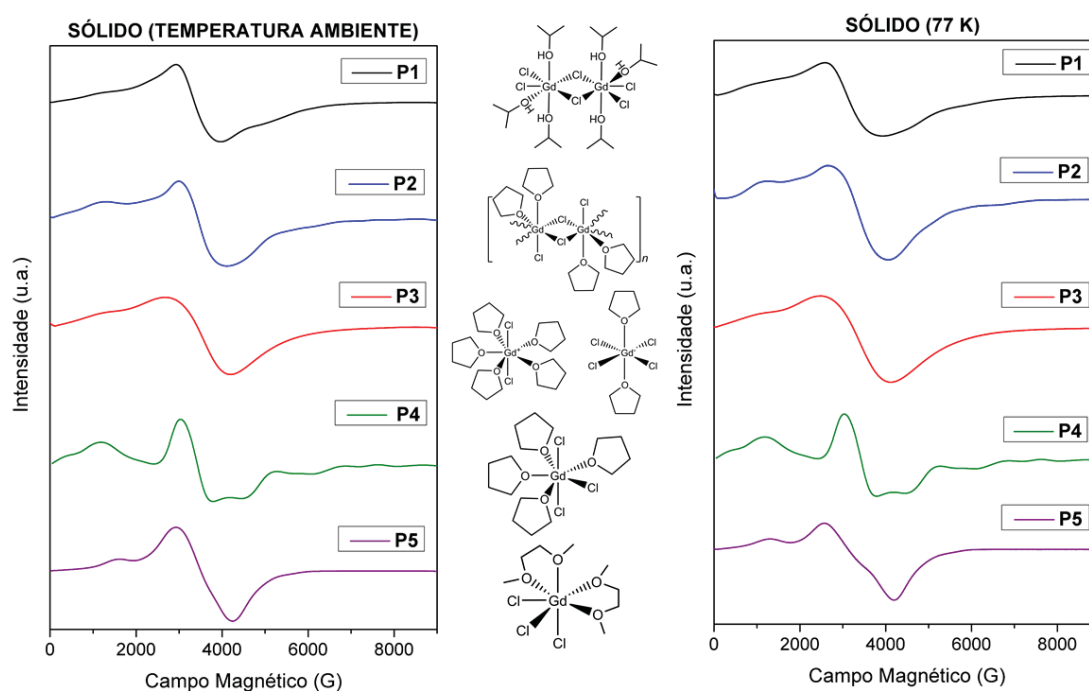


Figura 43 – Espectros de RPE dos produtos 1 – 5 registrados à temperatura ambiente (conjunto da esquerda) e a 77 K (conjunto da direita), a partir dos sólidos cristalinos pulverizados.

Assim, como pode ser visto na Figura 43, todos os espectros de RPE registrados a partir dos sólidos pulverizados apresentam uma linha intensa e larga em torno de 3500 G e uma de menor intensidade entre 1000 e 2000 G; esta última é mais ou menos evidente dependendo da amostra analisada. Além de interações

dipolares, é possível que os centros metálicos nestas amostras sólidas também apresentem interações de troca magnética intra- ou intermoleculares, especialmente nos cristais de **1** e **2** que contêm espécies bi- e polinucleares. Esta possibilidade precisa ser verificada por medidas de susceptibilidade magnética nos sólidos com variação de temperatura. Coerentemente, é o complexo mononuclear neutro **4** que dá origem aos espectros de RPE mais bem resolvidos, tanto à temperatura ambiente quanto a 77K; isso parece indicar que os centros de gadolínio(III) estejam magneticamente mais diluídos na estrutura cristalina de **4**.

A partir dos espectros dos produtos mononucleares [GdCl₃(thf)₄] (**4**) e [GdCl₃(dme)₂] (**5**) da Figura 43 foram obtidos dois parâmetros, a largura da linha “central” ou mais intensa (ΔH_{pp}) e o seu respectivo valor do fator g , os quais foram listados na Tabela 12 na tentativa de se estabelecer uma correlação com as distâncias entre os centros paramagnéticos de gadolínio(III) na rede cristalina. Para os demais produtos esta correlação se torna mais complicada, pois em 3500 G pode haver mais de uma linha, tornando a medida de ΔH_{pp} subjetiva.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos a partir dos espectros de RPE, e distâncias entre os centros de Gd^{III} para os produtos **4** e **5**

PRODUTO	Temperatura ambiente		77 K		d(Gd...Gd) (Å)
	Largura de linha	Fator g	Largura de linha	Fator g	
	ΔH_{pp} (G)		ΔH_{pp} (G)		
4	714	2,05407	717	2,00085	8,793*
5	734	2,01328	817	2,11804	7,096*

*Valor da menor distância entre os centros de Gd^{III} na cela unitária.

Entre estes dois complexos, a largura da linha centrada em 3500 G é maior para **5**, tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K; isto é coerente com o fato de que a distância entre os centros metálicos na cela unitária deste complexo é menor em comparação à observada nos cristais de **4** (Tabela 12). Ainda no caso de **4**, o volume dos ligantes tetra-hidrofurano parece ser um fator determinante na diluição dos íons paramagnéticos na rede cristalina, ocasionando, além da diminuição da largura da linha, uma melhor resolução dos sinais no espectro (Figura 43). Nos demais produtos os íons gadolínio(III) encontram-se em diferentes ambientes de coordenação e em complexos com nuclearidades distintas, tornando inviável uma correlação entre os parâmetros espectroscópicos. Para o produto **3**, a largura de

linha pode ser atribuída à presença de um número maior de portadores de *spin* na cela unitária, além de duas simetrias distintas no par iônico *trans*–[GdCl₂(thf)₅]*trans*–[GdCl₄(thf)₂] (Figura 36). Nos produtos **1** e **2**, a presença de interação de troca magnética entre os centros metálicos através das pontes μ–Cl também pode ser um fator contribuinte para o alargamento da linha espectral.

Com o objetivo de descrever estes sistemas mais detalhadamente, duas tentativas de simulação dos espectros experimentais do produto **4** à temperatura ambiente foram realizadas, utilizando os Hamiltonianos de spin para simetria axial e cúbica descritos por Abragam e Bleaney¹⁰¹ para íons lantanídeos(III) no estado sólido. Estas simulações foram realizadas pelo Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro, do Departamento de Química (DQUI) da UFPR, como mencionado no Experimental. O produto [GdCl₃(thf)₄] (**4**) foi escolhido por ser mononuclear e de estrutura relativamente simples, além de apresentar espectros de RPE distintivos quando comparado com os demais complexos da Figura 43.

De acordo com a Equação 3, os Hamiltonianos empregados contêm termos das interações de Zeeman (\hat{H}_Z) e do campo cristalino (\hat{H}_{CF}):

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{CF}$$

Equação 3

Para complexos de Gd^{III} (configuração eletrônica 4f⁷ e termo do estado fundamental do íon livre ⁸S_{7/2}) em simetria axial, o Hamiltoniano de spin pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = g_0 \mu_B \vec{B} \cdot \hat{S} + D \left\{ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}(\hat{S} + 1) \right\} + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

Equação 4

onde g_0 é o fator giromagnético do elétron livre, μ_B é o magneton de Bohr do elétron, \vec{B} é campo magnético externo aplicado, \hat{S} é o operador do momento angular de spin e D e E são os parâmetros de desdobramento de campo zero axial e rômbico, respectivamente. Para sistemas em que a simetria em torno dos íons Gd^{III} se aproxima da cúbica o Hamiltoniano do campo cristalino torna-se mais complexo, uma vez que operadores de spin de quarta ordem devem ser adicionados, como demonstrado na Equação 5 a seguir.¹⁰²

$$\hat{H} = g_0 \mu_B \vec{B} \cdot \hat{S} + \frac{a}{6} [\hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5} \hat{S}(\hat{S} + 1)(3\hat{S}^2 + 3\hat{S} - 1)] + \frac{F}{180} [35\hat{S}_x^4 - 30\hat{S}(\hat{S} + 1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6\hat{S}(\hat{S} + 1) + 3\hat{S}^2(\hat{S} + 1)^2]$$

Equação 5

onde a e F são os parâmetros cúbicos e indicam a natureza do campo cristalino (cúbico ou axial) em que se encontra o íon Gd^{III}.¹⁰²

Na simulação realizada com o Hamiltoniano para simetria axial (Equação 4) (Figura 44a) foi possível obter os valores dos parâmetros $g_x = 2,204$, $g_y = 2,372$, $g_z = 1,809$, $D = 0,0634 \text{ cm}^{-1}$ e λ (parâmetro de rombicidade) = 0,960. A relação E/D do sistema é fornecida por $\lambda/3$, e mede o quanto a simetria de uma espécie química se aproxima ou se afasta da axial. O parâmetro de rombicidade está compreendido na faixa $0 < \lambda < 1$ e, quanto mais próximo estiver de 1, mais rômbo será o sistema.^{102, 103} Para o produto **4**, o valor de $\lambda = 0,960$, indica um alto grau de rombicidade; isto é compatível com a estrutura molecular de **4** no estado cristalino. Coerentemente, a Figura 44b mostra que o emprego do Hamiltoniano para simetria cúbica produziu resultados de simulação bem inferiores aos da simetria axial, reforçando a baixa simetria da densidade de spin em **4**.

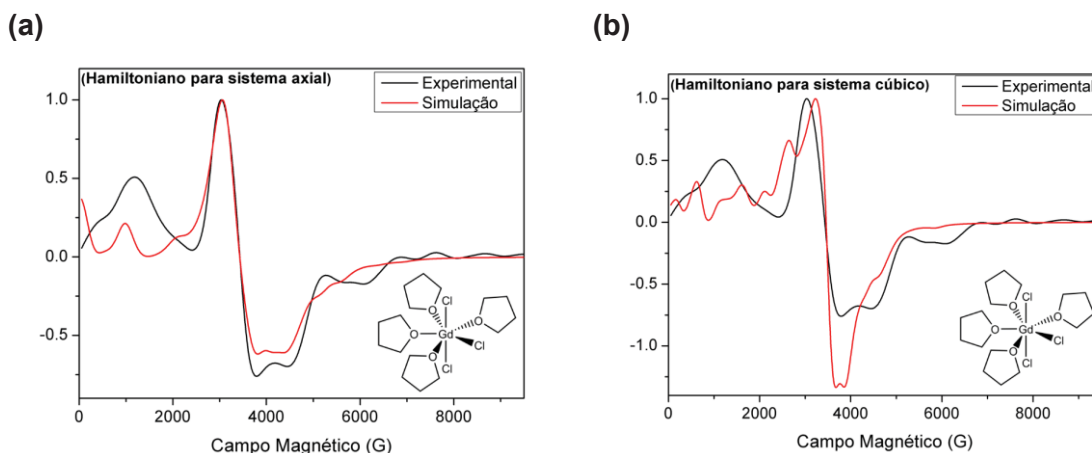


Figura 44 – Sobreposição dos espectros simulados (linha vermelha) e experimentais (linha preta) do produto **4** no estado sólido utilizando Hamiltonianos de spin para um sistema (a) axial com alto grau de rombicidade e (b) cúbico.

Embora seja bastante desejável o estabelecimento de comparações com sistemas semelhantes para ajudar na compreensão da estrutura eletrônica de complexos de lantanídeos(III), isso se torna bastante difícil quando se trata de parâmetros de RPE pela escassez de dados para complexos analisados “in bulk” no estado sólido. Por isso, simulações semelhantes para o produto **5** foram feitas utilizando o Hamiltoniano de spin da Equação 4, para o espectro registrado à temperatura ambiente. É possível observar que há uma boa sobreposição (Figura 45) entre o espectro experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), e que, portanto, o Hamiltoniano escolhido foi adequado.

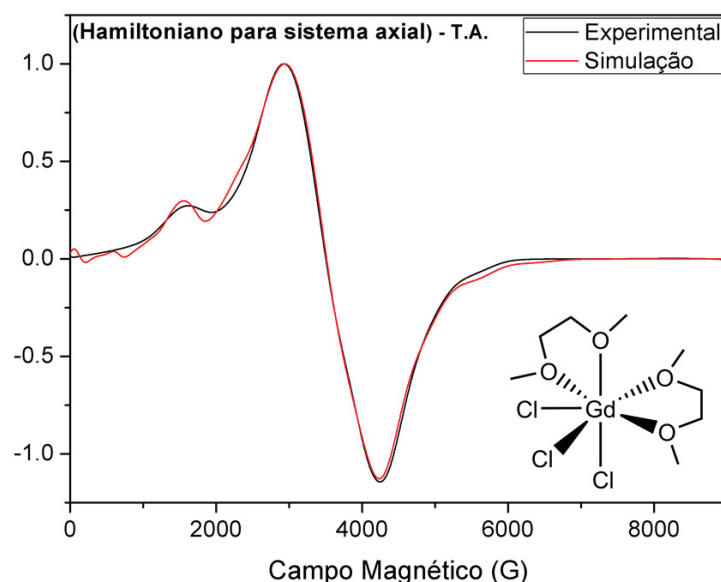


Figura 45 – Sobreposição dos espectros simulados (linha vermelha) e experimentais (linha preta) do produto **5** no estado sólido utilizando Hamiltonianos de spin para um sistema axial.

Os parâmetros obtidos a partir desta simulação foram $g_x = 2,142$, $g_y = 2,005$, $g_z = 1,764$, $D = 0,0314 \text{ cm}^{-1}$ e λ (parâmetro de rombicidade) = 0,999. Para ambos os produtos, **4** e **5**, o parâmetro de rombicidade elevado é compatível com a baixa simetria dos complexos, mais baixa no caso de **5** em vista da distorção estrutural imposta pela presença dos anéis quelatos. A variação no valor do parâmetro D entre os produtos **4** ($0,0634 \text{ cm}^{-1}$) e **5** ($0,0314 \text{ cm}^{-1}$) pode estar associada ao efeito do campo cristalino imposto pelos ligantes em torno do Gd^{III}, que neste caso, é proeminente no produto **4**.¹⁰⁴

Ainda, tendo em vista o Hamiltoniano da Equação 4, é possível estabelecer que se $g_0\mu_B B \gg D$, o espectro de RPE consiste em uma linha alargada com valor

de g próximo a 2,0, o que indica uma forte interação Zeeman e um campo cristalino fraco. O caso contrário, $D \gg g_0\mu_B B$, indica um campo cristalino forte.¹⁰⁴

Levando em consideração o valor de D obtido por simulação para **4** e **5**, e assumindo que $g_0 = 2,002319$; $\mu_B = 9,27400949 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ e $B = 0,348 \text{ T}$, o produto $g_0\mu_B B$ é igual a $0,3252 \text{ cm}^{-1}$, satisfazendo a condição $g_0\mu_B B \gg D$, descrita anteriormente. Este resultado é compatível com o fato de que no caso do gadolínio(III), que é um íon Kramers, a degenerescência dos subníveis M_J ($\pm 7/2$, $\pm 5/2$, $\pm 3/2$ e $\pm 1/2$), no estado fundamental é pouco afetada pela presença do campo cristalino fraco, e que a aplicação de um campo magnético externo é capaz de promover a quebra da degenerescência de cada dubleto M_J , viabilizando a ocorrência das transições eletrônicas, sujeitas à regra de seleção $\Delta M_J = \pm 1$, registradas no espectro de RPE.^{15, 104, 105}

Os espectros de RPE dos produtos **1** a **5** em solução com isopropanol/tolueno (**1**), thf (**2** a **4**) e *glyme* (**5**), na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e medidos à temperatura ambiente revelaram, para todos os produtos, o mesmo perfil espectral composto por uma linha alargada (Figura 46). No caso do produto **1**, houve a necessidade de se fazer uma mistura de solventes (PrⁱOH/tolueno, 1:1 (v/v)), uma vez que o álcool isopropílico possui uma constante dielétrica alta que dificulta a sintonia do espectrômetro.¹⁰⁵

Os valores de g determinados a partir dos espectros registrados em solução à temperatura ambiente foram todos muito próximos a 2,000, sugerindo que a estrutura determinada para estes compostos no estado sólido não se mantenha em solução e que, quando solubilizados, os produtos gerem espécies químicas semelhantes entre si do tipo “GdCl₃(PrⁱOH)_x” para o produto **1**, “GdCl₃(thf)_x”, ou agregados desta última, para os produtos **2** – **4**, e “GdCl₃(dme)_x” para **5**. Este resultado é compatível com a hipótese de que a variabilidade estrutural observada para estes produtos no estado sólido deva-se às condições de cristalização, uma vez que, em princípio, parte-se de espécies químicas semelhantes em solução.

Além disso, o valor da largura de linha (ΔH_{pp}) medido em cada espectro foi de 440 G para **1**, 783; 1129 e 1012 G para **2**, **3** e **4**, respectivamente; e 397 G para o produto **5**. Estas diferenças podem estar associadas às propriedades físico-químicas de cada solvente, tais como viscosidade e polaridade, bem como da espécie paramagnética gerada em solução. Na literatura, o espectro em solução

aquosa do complexo homoléptico $[\text{Gd}(\text{OH}_2)_8]^{3+}$ também revelou uma linha alargada, neste caso com g igual a 1,9928. Este perfil alargado foi justificado pelo efeito do solvente, que interfere no mecanismo de relaxação dos spins após o processo de excitação.¹⁰⁶

Já a 77 K os espectros apresentam perfis complexos com diversos sinais que poderiam sugerir a presença de espécies químicas diferentes em solução (Figura 46, conjunto de espectros à direita). No entanto, esses espectros também apresentam artefatos (diversas linhas agudas) que podem ter sido gerados pela cristalização do solvente no processo de congelamento, especialmente no caso dos produtos **2**, **3** e **4** (congelados em thf). Apesar disso, em todos os espectros é possível observar a presença de três sinais principais em 1160; 2352 e 3360 G, mais evidentes no caso dos produtos **1** e **5**.

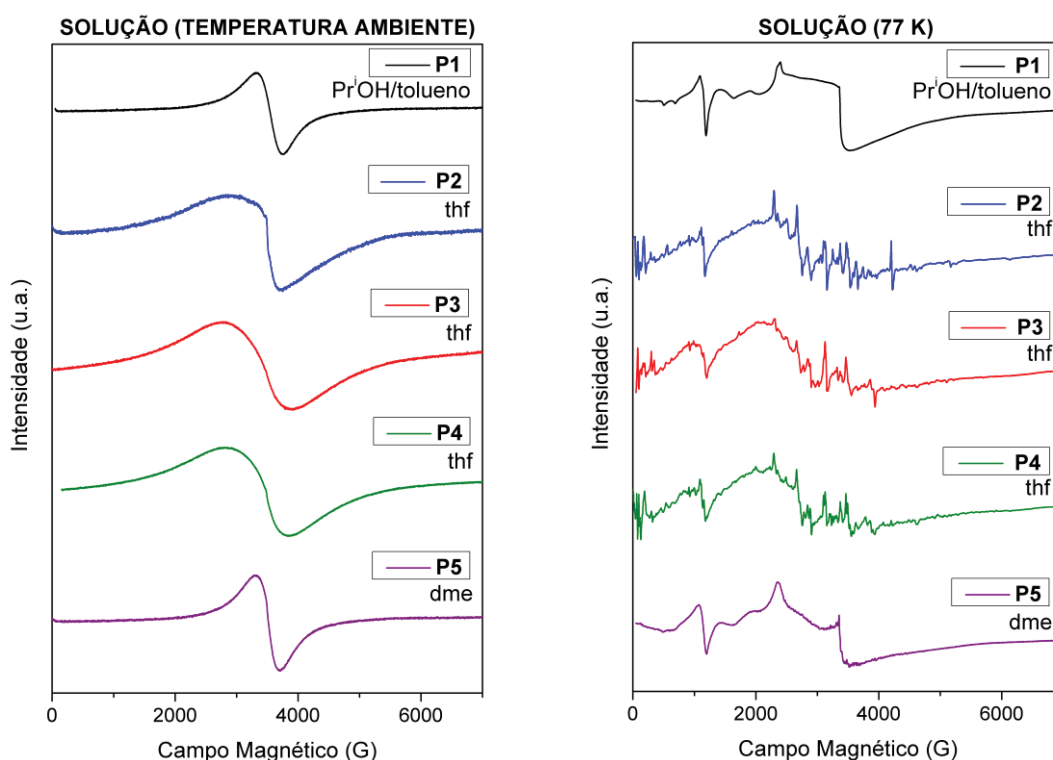


Figura 46 – Espectros de RPE em solução (concentração de Gd^{III} igual a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em PriOH/tolueno (**1**), em thf para os produtos **2** – **4** e em dme para o produto **5** à temperatura ambiente (conjunto à esquerda) e 77 K (conjunto à direita).

Na literatura, espectros semelhantes aos registrados para os produtos **1** e **5** a 77 K são os conhecidos “espectros U”, já mencionados anteriormente neste capítulo, os quais apresentam três valores do fator g (2,0; 2,8 e 6,0). Estes valores são muito próximos àqueles obtidos para **1** e **5** a partir dos seus respectivos

espectros plotados no modo de absorção, como demonstrado na Figura 47. A origem deste tipo de espectro, usualmente registrado em soluções sólidas contendo gadolínio(III), foi discutida durante muito tempo por diversos autores. Atualmente, a proposta mais aceita é aquela baseada em simulação computacional por métodos *ab initio* utilizando o Hamiltoniano da Equação 4 e, no caso das soluções sólidas, considerando que os íons gadolínio(III) em diferentes simetrias estão aleatoriamente dispersos em uma matriz vítrea. A partir destes estudos, Brodbeck e Iton atribuíram o valor de *g* em torno de 2,0 a íons Gd³⁺ isolados na matriz, enquanto os valores de 2,8 e 6,0 estão associados a esses íons em ambientes de simetria rômica em campo cristalino fraco.¹⁰² A semelhança desses espectros de soluções sólidas com os dos produtos **1** e **5** apresentados na Figura 46 (conjunto da direita) sugere que as soluções em isopropanol e dimetoxietano formem “vidros” (soluções congeladas sem cristalinidade) de melhor qualidade a 77 K do que as soluções em thf dos produtos **2** a **4**.

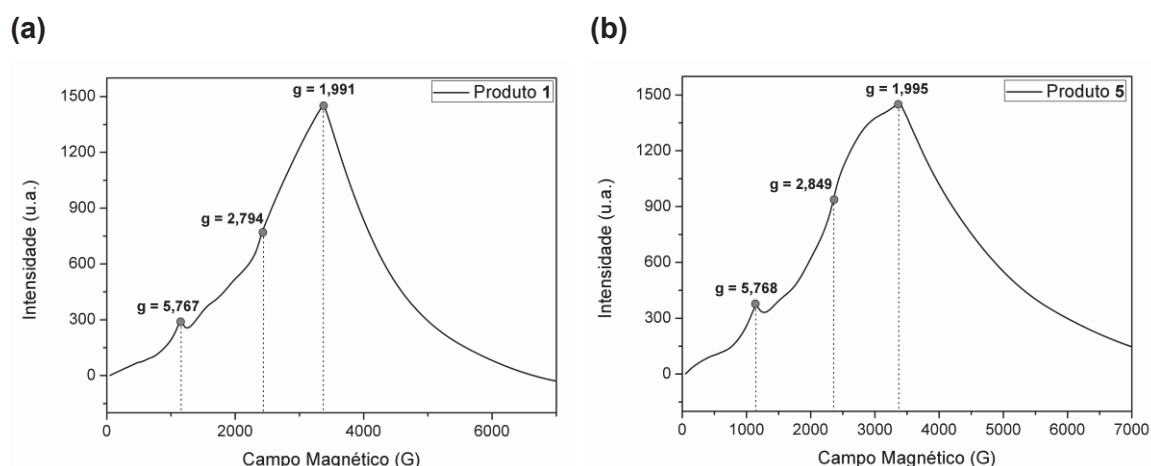


Figura 47 – Espectros de EPR no modo de absorção dos complexos [GdCl₄(μ-Cl)₂(PriOH)₆] (**1**) e [GdCl₃(dme)₂] (**5**) em solução a 77 K. Os círculos em cinza marcados nestes espectros denotam os pontos em que foram obtidos os valores de *g*.

No caso dos complexos **1** a **5** dissolvidos em solventes orgânicos, os resultados das análises por EPR obtidos no presente trabalho reforçam a ideia de que, quando solubilizados e resfriados à temperatura de nitrogênio líquido, os complexos de gadolínio(III) não mantêm a estrutura determinada por DRX de monocristal e que espécies químicas com diferentes simetrias são formadas, cuja estrutura não pôde ser determinada pelas técnicas disponíveis até o momento.

CAPÍTULO 4. PREPARAÇÃO DA SÉRIE DE COMPOSTOS $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$, ONDE $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Er ; $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}} = 1,1,1\text{-TRIS(HIDROXIMETIL)PROPANO}$

Complexos tetranucleares com topologia do tipo *star-shaped* de formulação $[\text{MFe}_3(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ (Figura 48), onde $\{\text{L}^{\text{R}}\}^{3-}$ é um ligante alcóxido tripédico ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$ ou Ph) e dpm^- é o β -dicetonato 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato, são conhecidos na literatura por apresentarem comportamento de SMM. Neste tipo de arcabouço, os íons ferro(III) estão localizados em posições periféricas, enquanto outro íon trivalente M^{III} está situado na parte central formando a unidade $\{\text{M}(\text{L}^{\text{R}})_2\}^{3-}$ denominada *core* (núcleo, componente central) do complexo (Figura 48). É interessante observar que a disposição das duas unidades dos alcóxidos tripédicos em torno do centro metálico sugere um arranjo estrutural axial, o que o torna interessante do ponto de vista do magnetismo molecular.

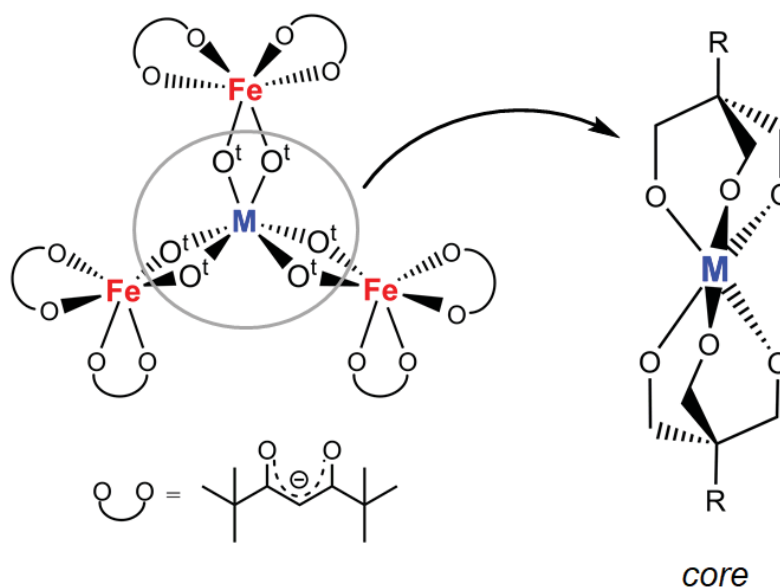
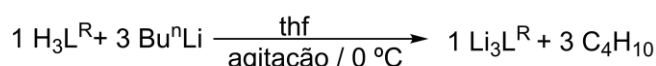


Figura 48 – Representação da estrutura *star-shaped* de um complexo do tipo $[\text{MFe}_3(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, do ligante β -dicetonato (canto inferior esquerdo) e do *core* (direita). Os símbolos “ O^{t} ” referem-se aos átomos de oxigênio dos alcóxidos tripédicos, os quais se ligam ao íon metálico central, como visto à direita, e também conectam o *core* aos centros metálicos periféricos.

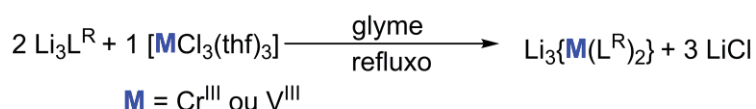
Como mencionado no início desta tese, no nosso grupo de pesquisa foi desenvolvida uma rota sintética (*via síntese modular*) para a preparação de complexos heterometálicos do tipo $[\text{Fe}_3\text{M}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}$ ou V^{III}). Esta rota é

dividida em três etapas (Esquema 5), sendo a primeira delas a desprotonação do álcool tripédico $\text{H}_3\text{L}^{\text{R}}$, seguida da reação entre o alcóxido de lítio gerado e um complexo precursor do tipo $[\text{MCl}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}$ ou V^{III}). O produto formado nesta etapa é então colocado para reagir com o segundo material de partida, que neste caso é o dímero $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$, dando origem ao produto de interesse $[\text{Fe}_3\text{M}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$.^{38, 39}

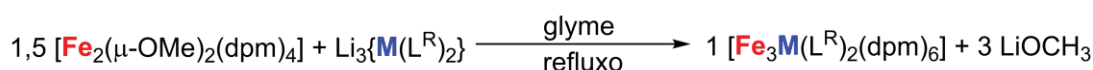
Etapa 1: Desprotonação do álcool tripédico



Etapa 2: Formação do *core* $\{\text{M}(\text{L}^{\text{R}})_2\}^{3-}$



Etapa 3: Reação entre o *core* e o dímero $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$



Esquema 5 – Rota sintética em três etapas desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa para a obtenção de complexos $[\text{Fe}_3\text{M}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}$ ou V^{III}).^{38, 39}

Embora esta metodologia de síntese tenha sido empregada com sucesso na síntese dos produtos tetranucleares Fe_3Cr e Fe_3V , ela não permite que o *core* seja isolado, cristalizado e caracterizado por DRX de monocristal, em vista da sua baixa solubilidade em solventes orgânicos não próticos e da sua reatividade com água e metanol.³⁸

Diante destas informações, neste capítulo serão apresentadas tentativas de preparação e isolamento de complexos análogos ao *core* a partir de uma reação entre o álcool tripédico $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ (1,1,1-tris(hidroximetil)propano) e os íons de gadolínio(III), disprósio(III) e érbio(III). Os complexos obtidos, denominados “bis-quelatos dobrados” de fórmula molecular $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ foram então utilizados como blocos construtores em tentativas de obtenção de agregados tetranucleares do tipo $[\text{Fe}_3\text{Ln}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (Figura 49).

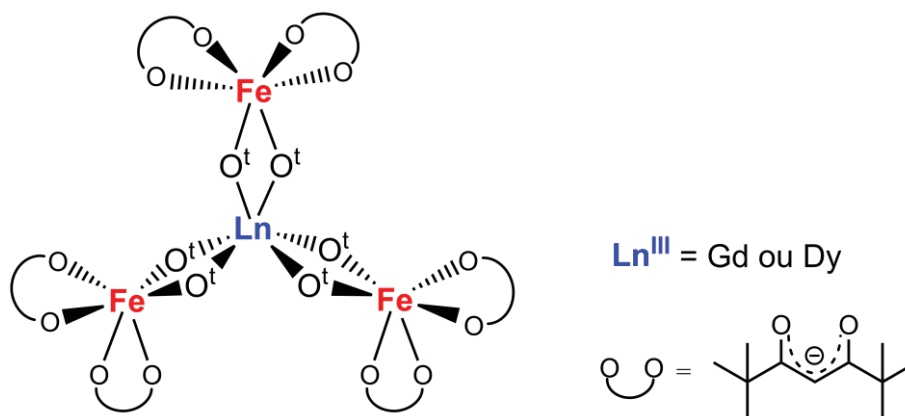


Figura 49 – Representação da estrutura *star-shaped* de um complexo do tipo $[\text{LnFe}_3(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$.

Além de compostos heterometálicos com íons dos blocos *d* e *f* como mencionado acima, foram feitas também tentativas de obtenção de complexos iônicos do tipo “ $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2][\text{B}(\text{X})_4]_3$ ” ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5^-$ ou F^-) ou “ $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{PF}_6)_3$ ” (Figura 50), a partir de reações de eliminação de sal entre o complexo *bis*-quelato $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd ou Dy}$) e $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ou KPF_6 . Compostos com o tipo de estrutura representada na Figura 50 são interessantes em comparação com complexos de simetria muito próxima à axial como $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, já mencionados anteriormente, e que possuem propriedades de SIM com uma elevada barreira energética para a inversão da magnetização, além de uma temperatura de bloqueio (T_B) de 60 K.^{22, 23}

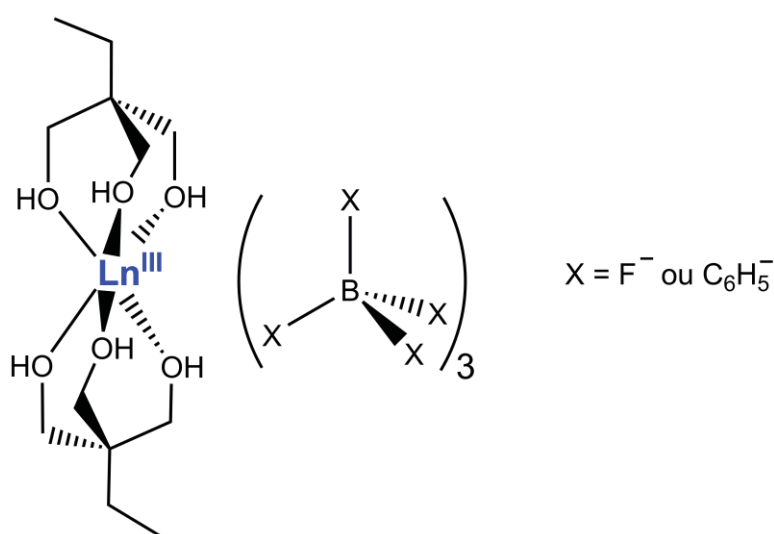
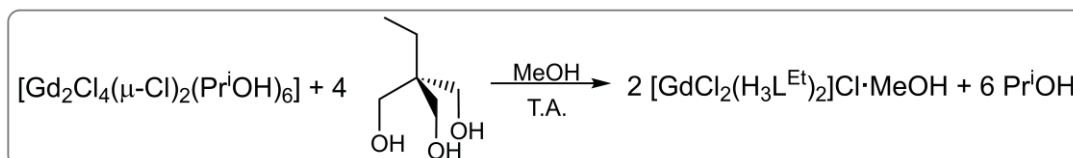


Figura 50 – Representação da estrutura hipotética de um complexo “ $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2][\text{B}(\text{X})_4]_3$ ”, cuja unidade catiônica poderia apresentar elevada simetria axial.

4.1. EXPERIMENTAL - PREPARAÇÃO DA SÉRIE DE COMPOSTOS *BIS*-QUELATOS $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$, ONDE $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Er

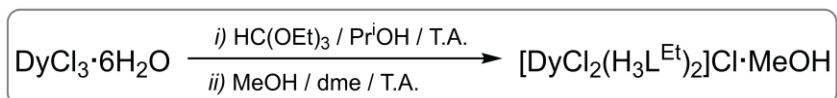
4.1.1. Síntese de $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (Produto 9)



Em um balão de Schlenk contendo uma solução incolor preparada a partir de 1,00 g (1,13 mmol) de $[\text{Gd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$ (produto 1) em 20,0 mL de metanol, foi adicionado 0,607 g (4,52 mmol) do álcool tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)propano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$) solubilizado em 17,0 mL de metanol. Após 18 h sob agitação magnética à temperatura ambiente, a mistura incolor teve seu volume baixado sob vácuo para 50 % do valor inicial. Em seguida, foram adicionados cuidadosamente ao balão de reação 40,0 mL de dme (*glyme*); após 1 h observou-se que havia sido formada uma pequena quantidade de cristais incolores. Após três dias em repouso à temperatura ambiente, estes cristais foram isolados por filtração e secos sob vácuo (1,00 g, rendimento de 78,1 % com base na formulação $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$). **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{O}_7\text{Gd}$: C, 27,7 e H, 5,72 %; encontrados: C, 27,4 e H, 5,76 %.

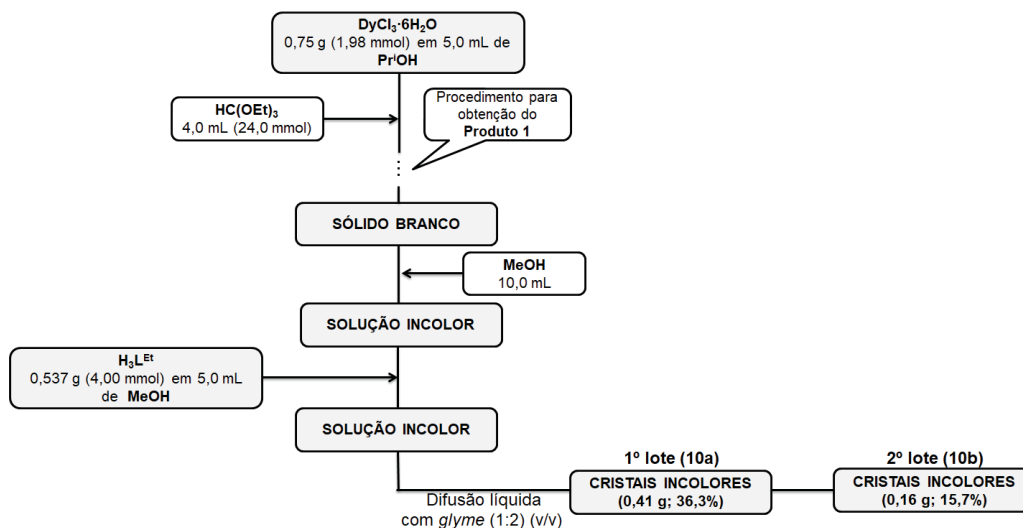
Testes de solubilidade do produto 9: solúvel em metanol e água; insolúvel (a quente e à temperatura ambiente) em isopropanol, tetra-hidrofurano, *glyme*, hexano, tolueno, clorofórmio e acetonitrila.

4.1.2. Síntese do $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (Produto 10a) - Esquema 6



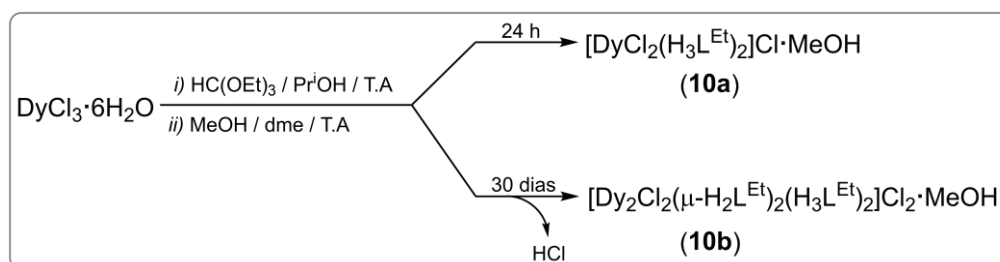
Esta reação teve início com a desidratação de 0,75 g (1,98 mmol) de $\text{DyCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 5,0 mL (65,5 mmol) de Pr^iOH e 4,0 mL (24,0 mmol) de teof. Após as etapas de adição e remoção dos solventes (similares às descritas no item 3.1.1.1), foi obtido um pó branco que foi, por sua vez, solubilizado em 10,0 mL de

metanol sob agitação magnética à temperatura ambiente. À solução incolor formada foi adicionado 0,537 g (4,00 mmol) de $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ solubilizado em 5,0 mL de metanol. Após 3 h sob agitação magnética à temperatura ambiente, a solução incolor teve seu volume baixado sob vácuo para 50 % do valor inicial. Em seguida, foram adicionados cuidadosamente sobre a solução concentrada 16,0 mL de *glyme*. Após 24 h em repouso haviam sido formados cristais incolores que foram isolados por filtração e secos sob vácuo (0,410 g, rendimento de 36,3 % com base na formulação $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$). **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{O}_7\text{Dy}$: C, 27,4 e H, 5,67 %; encontrados: C, 27,2 e H, 5,79 %. Apresenta solubilidade semelhante à do produto **9**.



Esquema 6 – Fluxograma para a preparação dos produtos **10a** e **10b**.

4.1.3. Síntese do $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (Produto **10b**) - Esquema 6



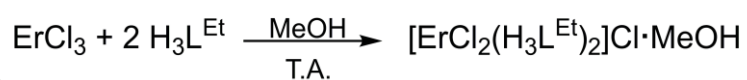
No procedimento anterior, após a filtração do produto **10a**, o líquido-mãe incolor foi mantido em repouso à temperatura ambiente durante 30 dias, a partir do

qual um segundo lote de cristais incolores (produto **10b**) foi obtido. Estes cristais foram isolados por filtração e secos sob vácuo, rendendo a massa de 0,160 g. Rendimento total: 15,7 % com base na formulação $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$. **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para $\text{C}_{25}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{O}_{13}\text{Dy}_2$: C, 29,1 e H, 5,65 %; encontrados: C, 29,1 e H, 6,22 %. Apresenta solubilidade semelhante à dos produtos **9** e **10a**.

4.1.4. Síntese de $[\text{ErCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (Produto 11)

Este complexo mononuclear foi sintetizado por duas rotas sintéticas distintas. Na primeira delas (método A), utilizou-se o procedimento adaptado de Zubieta *et al.*¹⁰⁷, que faz uso do LnCl_3 anidro como material de partida. Inicialmente, esta metodologia foi escolhida para verificar se as condições experimentais descritas no trabalho daqueles pesquisadores se adequavam à obtenção do produto de interesse $[\text{ErCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$. Uma vez que a formação deste produto com érbio(III) foi confirmada por DRX de monocristal, a metodologia que faz uso do sal hidratado $\text{ErCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (método B) também foi testada, seguindo-se neste caso a mesma rota descrita para o Dy^{III} (seção 4.1.2).

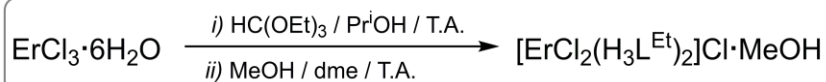
i) Método A: Procedimento adaptado de Zubieta *et al.*¹⁰⁷



Em um balão de Schlenk contendo uma solução levemente rosada de 0,535 g (1,93 mmol) de ErCl_3 anidro em 11,0 mL de metanol, foi adicionado 0,518 g (3,86 mmol) do álcool tripédico $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ solubilizado em 10,0 mL de metanol. A solução foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 1 h. Em seguida, o volume da mistura de reação foi baixado sob vácuo em 75 % do seu volume inicial e o líquido resultante foi colocado em uma cuba fechada contendo 20,0 mL de *glyme* para difusão de vapor. Após seis dias, houve a formação de cristais rosados que foram separados do líquido-mãe por filtração e secos sob vácuo (1,11 g, rendimento de 93,7 % com base na formulação

$[\text{ErCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$. **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{O}_7\text{Er}$: C, 27,2 e H, 5,62 %; encontrados: C, 27,0 e H, 5,88 %.

ii) Método B: Reação utilizando $\text{ErCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como material de partida

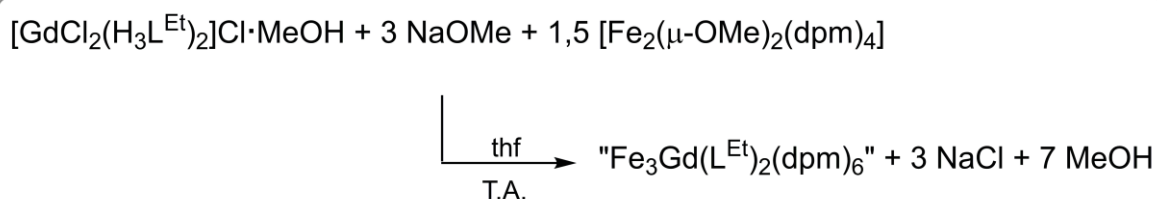


A reação de desidratação de 0,75 g (1,96 mmol) de $\text{ErCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 5,0 mL de Pr^iOH e 4,0 mL de teof (procedimento similar ao do item 4.1.2), resultou em um sólido rosa claro que foi solubilizado em 10,0 mL de metanol sob agitação magnética à temperatura ambiente. Sobre a solução rosa formada foi adicionado 0,528 g (3,93 mmol) de $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ solubilizado em 5,0 mL de metanol. Após 3 h sob agitação magnética à temperatura ambiente, a solução teve seu volume baixado para a metade do valor inicial. Posteriormente, foram adicionados lentamente sobre a solução concentrada 16,0 mL de *glyme*, e após 24 h em repouso haviam sido formados cristais rosados na forma de blocos. Estes cristais foram isolados por filtração e secos sob vácuo (0,610 g, rendimento de 54,5 % com base na formulação $[\text{ErCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$). **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{O}_7\text{Er}$: C, 27,2 e H, 5,62 %; encontrados: C, 27,1 e H, 6,30 %. Apresenta solubilidade semelhante às dos produtos **9** e **10a**.

4.2. EXPERIMENTAL – ESTUDOS DE REATIVIDADE DOS COMPOSTOS $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ e Dy)

4.2.1. Tentativas de preparação do complexo “ $\text{Fe}_3\text{Gd}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6$ ”

4.2.1.1. Primeira tentativa: reação entre $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ e $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$

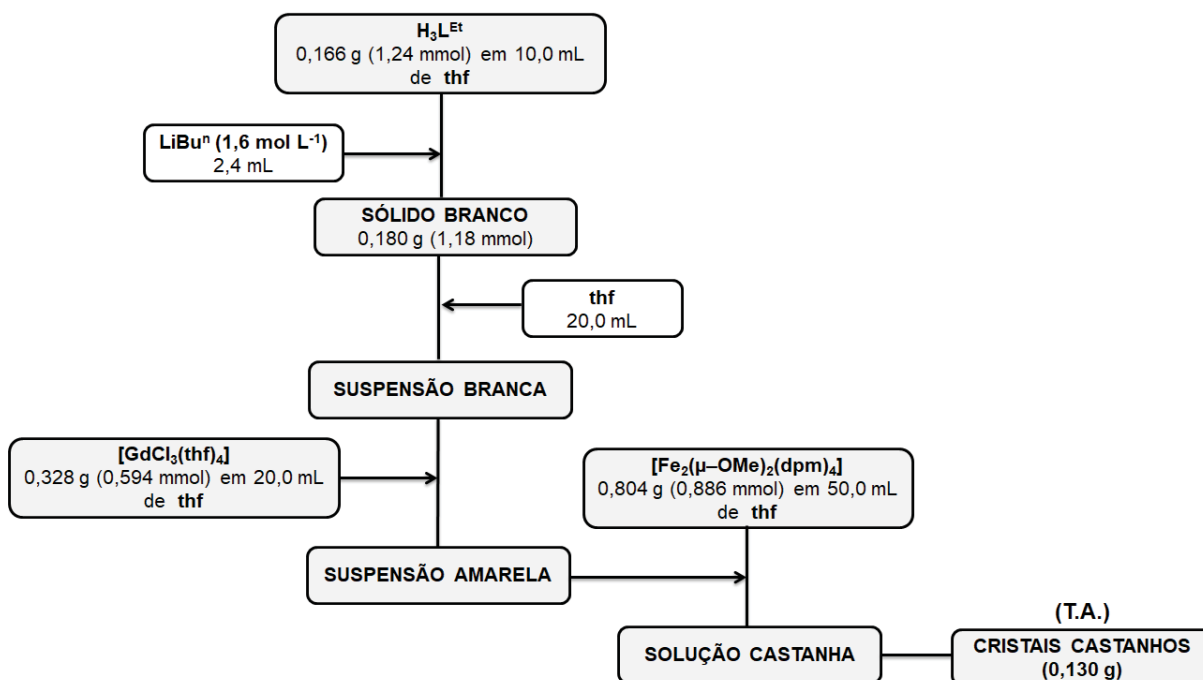


Em um balão de Schlenk contendo 10,0 mL de uma solução incolor de NaOMe ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) em metanol sob banho de gelo, foi adicionado 0,257 g (0,456 mmol) dos cristais incolores do complexo $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (**9**). Foi observada a solubilização imediata destes cristais com posterior formação de uma suspensão branca que foi mantida sob agitação magnética durante 1 h. Em seguida, esta suspensão recebeu a adição lenta de uma solução laranja previamente resfriada e que foi preparada a partir de 0,610 g (0,673 mmol) do dímero de ferro(III) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$ em 40,0 mL de thf. Durante a adição, houve a formação de uma solução amarela com uma pequena quantidade de sólido branco em suspensão. Após 2 h em banho de gelo, a mistura foi mantida em agitação magnética à temperatura ambiente durante 20 h, após as quais não foi observada a solubilização do sólido branco, que foi filtrado e seco sob vácuo (20,0 mg). A análise por IV-TF deste sólido revelou bandas que foram atribuídas ao NaOMe. A partir do líquido-mãe em repouso à temperatura ambiente formaram-se cristais de cor castanha que foram isolados por filtração (0,123 g, produto **12**).

4.2.1.2. Segunda tentativa: metodologia desenvolvida no grupo de pesquisa - Esquema 7

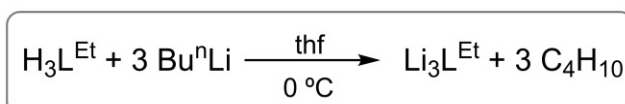
A segunda tentativa de síntese do complexo tetranuclear $[\text{Fe}_3\text{Gd}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ seguiu a metodologia análoga à adotada pelo nosso grupo de

pesquisa em trabalhos anteriores. O complexo precursor de Gd^{III} utilizado nesta tentativa foi o produto **4**, ou seja, o $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$.



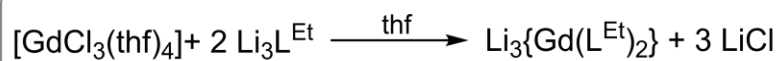
Esquema 7 – Fluxograma para a tentativa de preparação do complexo “ $\text{Fe}_3\text{Gd}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6$ ”

i) Primeira etapa: Síntese do alcóxido de lítio, $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$



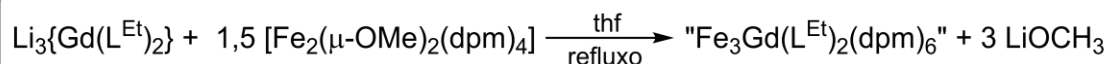
O álcool tripédico $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ (0,166 g, 1,24 mmol) foi solubilizado em 10,0 mL de thf, resultando em uma solução límpida e incolor. Após esta etapa, o balão foi submetido a agitação magnética em banho de gelo, com posterior adição, gota-a-gota de 2,4 mL (3,71 mmol) de uma solução de LiBu^{n} 1,6 mol L^{-1} em hexano. Ao término da adição do agente desprotonante, foi observada a formação de uma suspensão fina e branca, que foi mantida em agitação durante 4 h. Após este tempo, o sólido branco foi separado do líquido-mãe por filtração (0,180 g, rendimento de 95,7 % com base na formulação $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$). **IV-TF** (emulsão com Nujol, cm^{-1}): 1193 (f); 1135 (F); 1074 (F); 958 (m); 768 (F); 618 (F) e 507 (F).

ii) Segunda etapa: Tentativa de síntese do core de gadolínio(III) totalmente desprotonado, $\{\text{Gd}(\text{L}^{\text{Et}})_2\}^{3-}$

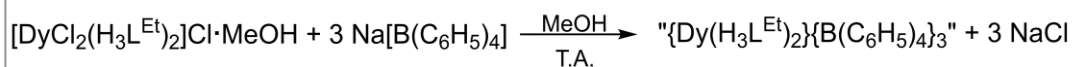


Em um balão de Schlenk foi adicionado 0,328 g (0,594 mmol) do produto **4**, $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$, juntamente com 20,0 mL de thf. Após aquecimento a 40°C por 30 min sob agitação magnética, a mistura gerou uma solução incolor que foi gotejada, com o auxílio de uma cânula de *teflon*, sobre uma suspensão de 0,180 g (1,18 mmol) do alcóxido $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$ em 20,0 mL de thf. Após a adição completa formou-se uma suspensão levemente amarelada, a qual foi submetida a aquecimento sob refluxo por 3 h. Após esse período, a suspensão amarela apresentava cor mais intensa. A mistura foi mantida em repouso até atingir novamente a temperatura ambiente antes que a próxima etapa fosse iniciada.

iii) Terceira etapa: Reação do core $\{\text{Gd}(\text{L}^{\text{Et}})_2\}^{3-}$ com o dímero de ferro(III)



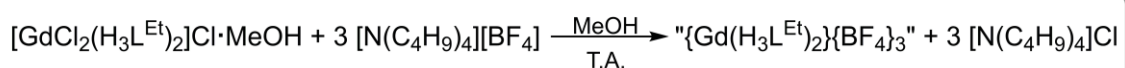
Nesta etapa, 0,804 g (0,886 mmol) do complexo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$ previamente solubilizado em 50,0 mL de thf foi adicionado lentamente, sob agitação magnética à temperatura ambiente, sobre a suspensão amarela formada na etapa anterior. Após a adição completa do dímero de ferro(III), observou-se a formação de uma solução laranja escura juntamente com uma pequena quantidade do sólido amarelo que não solubilizou. Em seguida, o sistema foi acoplado a um condensador de tubo reto, e a mistura de reação permaneceu na temperatura de refluxo durante 5 h. Durante este tempo, a solução adquiriu uma cor castanha com a formação de uma pequena quantidade de sólido branco. Este sólido foi filtrado e não pôde ser isolado devido à pequena quantidade formada. Após 24 h foram obtidos cristais de cor castanha a partir do líquido mãe em repouso à temperatura ambiente (0,130 g, produto **13**).

4.2.2. Reação entre $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ e $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 

Sobre uma solução incolor formada a partir de 0,320 g (0,526 mmol) dos cristais do produto **10a** em 20,0 mL de metanol, foi adicionada uma solução levemente amarelada de 0,580 g (1,69 mmol) de $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ em 15,0 mL de metanol. Em seguida, a mistura incolor foi agitada magneticamente à temperatura ambiente por 19 h, sendo que não foi observada nenhuma alteração de cor da solução ou formação de precipitado. Desta forma, foram feitas tentativas de cristalização ou obtenção de algum material sólido que indicasse que a reação entre as duas espécies havia acontecido. Foram adotados os seguintes procedimentos:

- Uma alíquota de 5,0 mL do líquido-mãe teve seu solvente totalmente removido sob vácuo, resultando em um sólido branco (produto **14**).
- Sobre uma alíquota de 20,0 mL do líquido-mãe foram adicionados cuidadosamente 29,0 mL de tolueno, promovendo a formação de um sistema bifásico que, após 5 h, foi resfriado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.
- O restante da mistura de reação teve seu volume baixado em 50 % do inicial e foi em seguida resfriado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

A massa de sólido branco obtido no primeiro procedimento (produto **14**) era muito pequena e não pode ser quantificada. Posteriormente, este sólido foi analisado por IV-TF e teve sua solubilidade testada em metanol, isopropanol, hexano, 1,2-dimetóxietano, tetra-hidrofurano e clorofórmio. No que diz respeito aos demais procedimentos, não houve a formação de nenhum sólido a partir das soluções incolores.

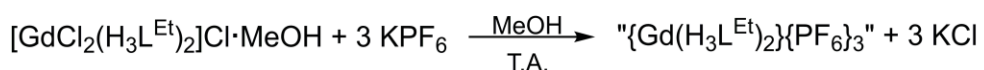
4.2.3. Reação entre $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ e $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ 

Na *glove-box*, foi preparada uma solução incolor a partir de 0,251 g (0,445 mmol) dos cristais do complexo $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (**9**) em 17,0 mL de metanol. Em seguida, esta solução recebeu a adição de 0,439 g (1,33 mmol) de $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ solubilizado em 12,0 mL de metanol. A solução incolor resultante foi mantida sob agitação magnética durante 2 h. Após este tempo, o solvente da mistura de reação foi totalmente removido sob vácuo, gerando um óleo incolor, que foi solubilizado em 20,0 mL de *glyme*. A partir desta solução foram feitas tentativas de cristalização:

- Uma alíquota de 5,0 mL do líquido-mãe foi inserida em uma cuba de vidro contendo 15,0 mL de hexano para difusão de vapor.
- Sobre uma alíquota de 5,0 mL do líquido-mãe foram adicionados lentamente 10,0 mL de hexano para difusão líquida.
- O restante do líquido-mãe foi resfriado a -20°C .

Após algumas semanas nestas condições, nenhum material sólido ou cristalino foi obtido.

4.2.4. Reação entre $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ e KPF_6



Cristais incolores do produto **9** (0,100 g, 0,177 mmol) foram solubilizados em 6,0 mL de metanol e, em seguida, receberam a adição de uma solução incolor de 0,0984 g (0,535 mmol) de KPF_6 em 5,0 mL de metanol. A solução resultante foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 3 h e em seguida foi resfriada a -20°C . Após dois dias, foram adicionados 2,0 mL de tolueno à solução, promovendo a precipitação imediata de um sólido branco. Este sólido foi separado da solução por filtração em Celite e o filtrado incolor foi resfriado a -20°C . Uma pequena quantidade de cristais incolores no formato de blocos (cristais de KCl, de acordo com a análise pro DRX de monocristal) formou-se a partir da solução após sete dias.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Análise por difratometria de raios X (DRX) de monocristal

4.3.1.1. Estruturas moleculares da série $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**9**), Dy (**10a**) e Er (**11**))

Os complexos inéditos da série $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**9**), Dy (**10a**) e Er (**11**)) são mononucleares, iônicos e isoestruturais; no cátion, cada centro de lantanídeo(III) está coordenado a duas moléculas do ligante tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)propano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$) e a dois cloretos terminais, formando estruturas do tipo “bis-quelatos dobrados”. Os produtos apresentam ainda um cloreto atuando como contra-íon e uma molécula de metanol de cristalização (Figura 51a). O arranjo dos ligantes em torno do centro metálico (Tabela 14) confere ao complexo uma geometria antiprismática quadrada distorcida, representada na Figura 51b.¹⁰⁸

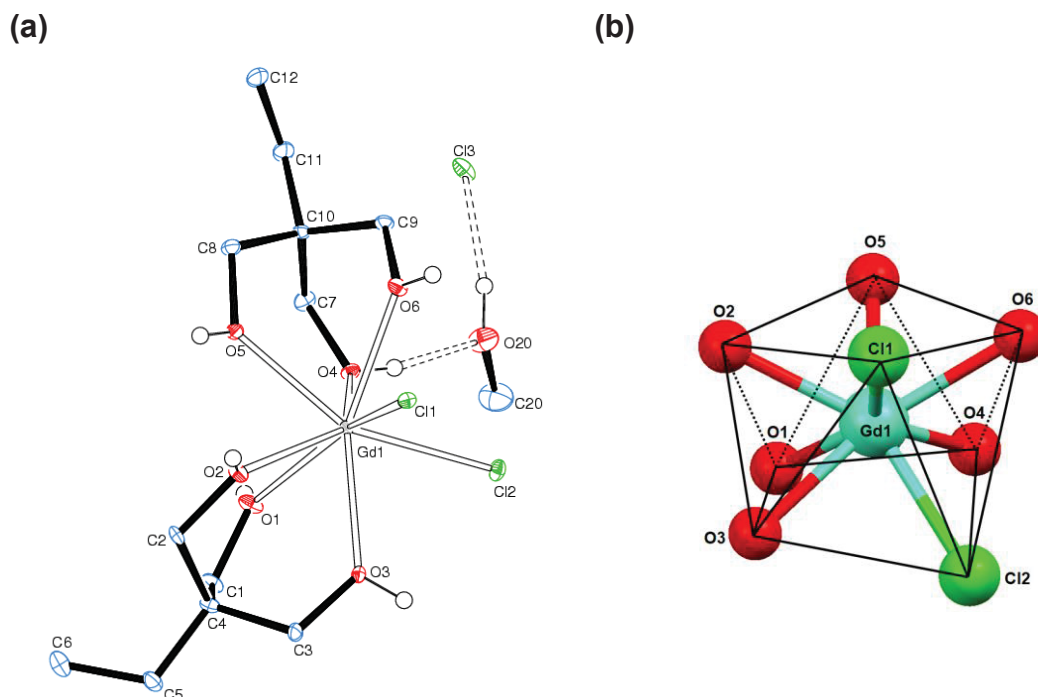


Figura 51 – (a) Representação ORTEP⁴⁴ da estrutura de $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (**9**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria antiprismática quadrada distorcida deste complexo. As representações ORTEP dos produtos **10a** e **11** são apresentadas no Anexo 1.

Tabela 13 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para [LnCl₂(H₃L^{Et})₂]Cl·MeOH, com Ln = Gd (9), Dy (10a) e Er (11)

	9	10a	11
Fórmula molecular	C ₁₃ H ₃₂ Cl ₃ O ₇ Gd	C ₁₃ H ₃₂ Cl ₃ O ₇ Dy	C ₁₃ H ₃₂ Cl ₃ O ₇ Er
Massa molar (g mol ⁻¹)	563,98	569,21	573,99
Temperatura (K) / λ, Mo K _α (Å)	100(2) / 0,71073	100(2) / 0,71073	100(2) / 0,71073
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>Pna</i> 2 ₁
Parâmetros de célula unitária	<i>a</i> = 9,3239(6) Å <i>b</i> = 23,4902(15) Å <i>c</i> = 9,3148(5) Å $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	<i>a</i> = 9,3110(11) Å <i>b</i> = 23,464(3) Å <i>c</i> = 9,3099(12) Å $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	<i>a</i> = 9,2806(5) Å <i>b</i> = 23,3849(13) Å <i>c</i> = 9,2674(4) Å $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Volume da célula unitária (Å ³)	2040,1(2)	2033,9(4)	2011,3(18)
Z	4	4	4
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	1,836	1,849	1,896
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	3,673	4,096	4,600
F(000)	1124	1120	1140
Faixa de coleta de dados, θ (°)	3,545 a 27,495	3,549 a 27,496	3,226 a 27,497
Faixa de coleta de dados, <i>hkl</i>	-12 $\leq h \leq$ 12 -30 $\leq k \leq$ 30 -12 $\leq l \leq$ 12	-12 $\leq h \leq$ 12 -30 $\leq k \leq$ 30 -12 $\leq l \leq$ 12	-12 $\leq h \leq$ 12 -30 $\leq k \leq$ 30 -12 $\leq l \leq$ 12

Tabela 13 (continuação) – Principais dados cristalográficos e de refinamento para [LnCl₂(H₃L^{Et})₂]Cl·MeOH, com Ln = Gd (**9**), Dy (**10a**) e Er (**11**)

Reflexões coletadas / únicas	148203/4655	75050/4611	147596/4594
	[R(int) = 0,072]	[R(int) = 0,176]	[R(int) = 0,085]
Correção de absorção		Semi-empírica	
Máximo e mínimo de transmissão	0,7457 e 0,6382	0,7438 e 0,6207	0,7457 e 0,6184
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²		
Dados / restrições / parâmetros	4655 / 4 / 247	4611 / 7 / 236	4594 / 1 / 246
<i>Goodness-of-fit</i> (F ²)	1,070	1,020	1,071
Índice R* final [$>2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,014 , wR ₂ = 0,025	R ₁ = 0,030, wR ₂ = 0,053	R ₁ = 0,015, wR ₂ = 0,026
Índice R* (todos os dados)	R ₁ = 0,017, wR ₂ = 0,026	R ₁ = 0,062, wR ₂ = 0,057	R ₁ = 0,020, wR ₂ = 0,027
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,42 e -0,26	0,78 e -1,21	0,38 e -0,34

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013.⁴³ Coleta de dados e resolução da estrutura: Pacote WinGX;
Refinamento: SHELXL – 2013;⁴¹⁻⁴³ Diagramas: ORTEP-3 para Windows.⁴⁴

Tabela 14 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para os produtos **9**, **10a** e **11**

<i>Distâncias (Å)</i>	9	10a	11
Ln1–O1	2,389(2)	2,363(6)	2,343(3)
Ln1–O2	2,392(2)	2,373(5)	2,339(2)
Ln1–O3	2,433(2)	2,403(6)	2,384(3)
Ln1–O4	2,378(2)	2,350(6)	2,335(3)
Ln1–O5	2,396(2)	2,374(5)	2,344(3)
Ln1–O6	2,429(2)	2,407(6)	2,381(3)
Ln1–Cl1	2,6705(8)	2,643(2)	2,6276(9)
Ln1–Cl2	2,7314(7)	2,7082(17)	2,6892(8)
<i>Ângulos (°)</i>	9	10a	11
Cl1–Ln1–Cl2	90,22(3)	89,87(8)	89,74(4)
Cl2–Ln1–O6	86,77(6)	72,30(14)	72,01(7)
O6–Ln1–O4	70,59(8)	70,40(2)	71,18(9)
O4–Ln1–O5	73,95(8)	74,60(2)	74,81(11)
O5–Ln1–O1	79,45(10)	70,70(2)	70,61(10)
O1–Ln1–O2	75,51(8)	72,60(2)	73,21(10)
O2–Ln1–O3	68,96(9)	70,40(2)	70,61(12)
O3–Ln1–Cl1	87,10(6)	74,71(15)	74,48(7)
O3–Ln1–O6	152,15(8)	151,5(2)	150,86(10)

As médias dos comprimentos de ligação Ln–O_{tripédico} são de 2,40 Å (Gd–O), 2,38 Å (Dy–O) e 2,35 Å (Er–O), e das distâncias de ligação Ln–Cl_{terminal} são 2,70 Å (Gd–Cl), 2,68 Å (Dy–Cl) e 2,66 Å (Er–Cl). Como esperado, há diminuição no comprimento destas ligações conforme a variação dos respectivos raios iônicos ao longo desta série. Estas distâncias são também compatíveis com aquelas obtidas para o análogo de ítrio(III), $[\text{YCl}_3(\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$, já descrito na literatura, em que as médias das ligações Y–O_{tripédico} e Y–Cl são 2,40 e 2,63 Å respectivamente.¹⁰⁷

No nosso grupo de pesquisa foram preparados complexos semelhantes com o nitrato de térbio(III) pentahidratado e o álcool tripédico $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ como materiais de partida, produzindo $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{NO}_3\cdot 0,5 \text{ dme}$ e $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ por reação direta em dimetoxietano (Figura 52).¹⁰⁹ Neste caso, em um dos produtos uma molécula de H_2O permaneceu coordenada ao centro metálico, diferentemente do que ocorre na rota sintética estabelecida neste trabalho de doutorado, em que nunca foram obtidos complexos contendo H_2O

na estrutura nem como solvente de cristalização, nem mesmo nos casos em que sais hidratados dos lantanídeos foram utilizados como materiais de partida. Isso reforça a utilidade da etapa de desidratação com teof empregada neste trabalho de tese. Os valores médios das distâncias de ligação $\text{Ln}-\text{O}_{\text{tripédico}}$ (2,40 e 2,39 Å) nos dois complexos com nitrato de térbio são muito próximos àqueles encontrados para os produtos **9**, **10a** e **11**.

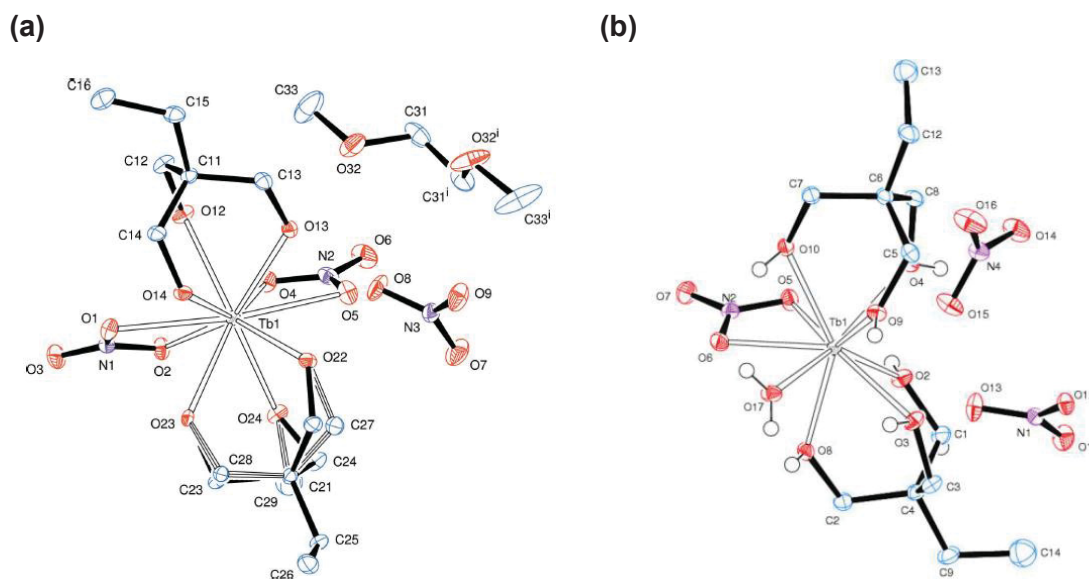


Figura 52 – Representação ORTEP dos complexos (a) $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{NO}_3\cdot 0,5\cdot\text{dme}$ e (b) $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.¹⁰⁹

Do ponto de vista sintético, a possibilidade de utilização dos compostos de térbio(III) com nitrato como blocos construtores na obtenção de arcabouços polinucleares é limitada, uma vez que a ligação $\text{Tb}-\text{NO}_3$ é bastante estável e difícil de ser rompida em meio orgânico anidro. Já os complexos que contêm a ligação $\text{Ln}-\text{Cl}$ surgem como uma alternativa viável, pois os íons Cl^- são mais lábeis, possibilitando o uso destes complexos como materiais de partida em síntese modular.

Como mencionado anteriormente, uma propriedade estrutural que pode conferir ao complexo a propriedade de SIM é a simetria axial.^{22, 23} Neste contexto, o ângulo da ligação $\text{C}_4-\text{Ln}1-\text{C}_{10}$ (Figura 53) na série *bis*-quelato é de aproximadamente 127° , de modo que o desvio do arranjo axial é de 53° . Este desvio é maior em comparação ao relatado para o complexo mononuclear de disprosio(III), $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Figura 12 da seção 1.2), em que o ângulo da ligação $\text{C}_{\text{centróide}}-\text{Ln}1-\text{C}_{\text{centróide}}$ é de 153° .²² Esta distorção em **9**, **10a** e **11** está relacionada com a

presença dos dois ligantes cloretos terminais Cl1 e Cl2 que formam um ângulo de ligação Cl1–Ln1–Cl2 de praticamente 90° na região equatorial dos três produtos (Tabela 14).

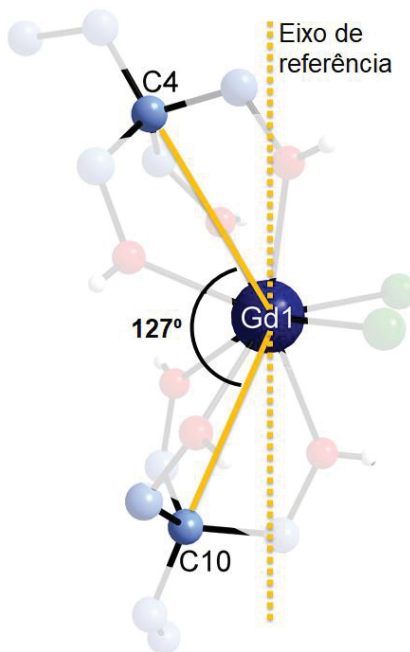


Figura 53 – Representação do ângulo de ligação C4–Ln1–C10 e desvio da axialidade na série de complexos do tipo *bis*-quelatos.

Apesar destes sistemas não serem totalmente axiais, é possível notar que os átomos Cl1, O2, O5 e O6 compõem um plano aproximado acima (plano 1 na Figura 54) do íon lantanídeo(III), enquanto Cl2, O1, O3 e O4, formam um plano abaixo (plano 2 na Figura 54) do mesmo íon. Esta disposição espacial dos átomos doadores dos ligantes sugere que não haja repulsões expressivas entre as nuvens de densidade eletrônica do íon Ln^{III} e dos ligantes, situação similar àquela discutida anteriormente para o complexo do tipo “sanduíche” $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{DyPc}_2]$ (seção 1.2). Sob o ponto de vista do magnetismo, este é um resultado promissor e que será levado em consideração na discussão das propriedades magnéticas destes complexos, apresentadas e exploradas nas próximas seções deste documento.

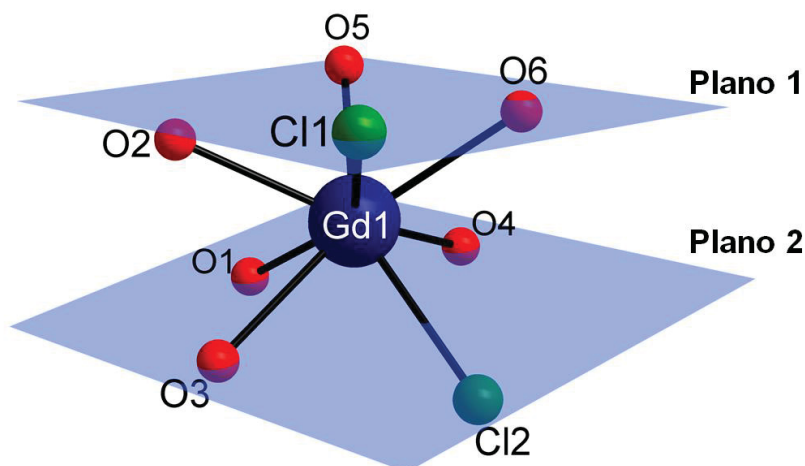


Figura 54 – Planos aproximados formados pelos átomos Cl1, O2, O5 e O6 (plano 1) e Cl2, O1, O3 e O4 (plano 2) no complexo $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (**9**), análogos aos determinados para os produtos **10a** e **11**.

No entanto, a partir dos valores das distâncias entre os planos calculados e os átomos destacados na Figura 54 (Tabela 15) é possível constatar a distorção da geometria dos complexos. Além disso, os valores das distâncias entre o íon lantanídeo(III) e os planos 1 e 2 são diferentes entre si para o mesmo complexo, demonstrando, por exemplo, que o plano 2 está, em geral, um pouco mais próximo do centro metálico do que o plano 1 (Tabela 15).

Tabela 15 – Distâncias (em Å) entre os átomos e os planos calculados 1 e 2 nos produtos **9**, **10a** e **11**

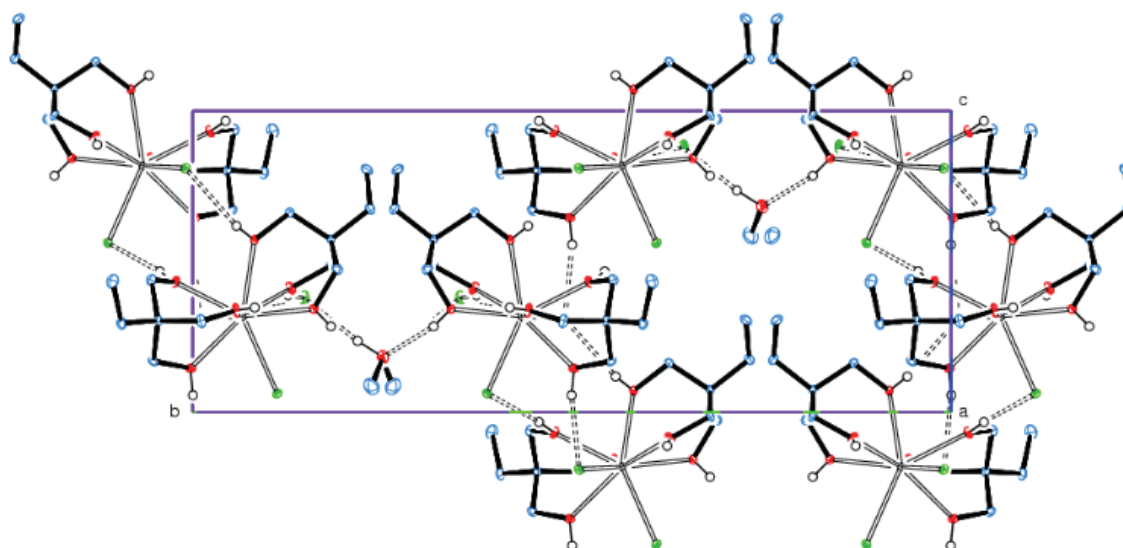
	9	10a	11		9	10a	11
	Plano 1				Plano 2		
Ln1	1,391	1,378	1,363	Ln1	1,319	1,301	1,298
Cl1	0,178	0,157	0,176	Cl2	0,159	0,182	0,154
O2	0,199	0,200	0,198	O1	0,205	0,206	0,197
O5	0,230	0,175	0,205	O3	0,186	0,213	0,178
O6	0,209	0,181	0,227	O4	0,178	0,236	0,173

Outra característica estrutural dos produtos **9**, **10a** e **11** é a existência de ligações de hidrogênio que envolvem a unidade catiônica, o contra-íon e o solvente de cristalização, como mostrado na Figura 51a e na Figura 55. Os valores dos comprimentos e ângulos destas ligações de hidrogênio estão listados na Tabela 16.

Tabela 16 – Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio dos produtos **9**, **10a** e **11**

Produto	9		10a		11	
Ligação	$d(\text{H}\cdots\text{X}) / \text{\AA}$	$\theta (^{\circ})$	$d(\text{H}\cdots\text{X}) / \text{\AA}$	$\theta (^{\circ})$	$d(\text{H}\cdots\text{X}) / \text{\AA}$	$\theta (^{\circ})$
O–H \cdots X						
O4–H40 \cdots O20	1,87	165	2,07	127	1,92	160
O20–H20 \cdots Cl3	2,13	169	2,32	152	2,24	167

Podemos classificar a força destas ligações de hidrogênio como moderada, pois na literatura os comprimentos da ligação $d(\text{H}\cdots\text{X})$ para esta classe estão entre 1,50 e 2,30 Å e ângulos θ entre 130 e 180°; além disso, tal classificação é de ocorrência comum em álcoois.¹¹⁰ Estas ligações estabelecem conexões estruturais entre as diversas unidades moleculares na rede cristalina, tornando-a fortemente associada (Figura 55).

Figura 55 – Representação da célula unitária evidenciando as ligações de hidrogênio intermoleculares presentes nos complexos da série $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$.

4.3.1.2. Estrutura do $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (**10b**)

De acordo com a descrição do procedimento experimental empregado para a preparação do produto **10a** (item 4.1.2), 30 dias depois que os cristais deste complexo foram isolados, um novo lote de produto cristalino foi obtido a partir do líquido-mãe (produto **10b**). A análise por DRX de monocristal deste produto inédito revelou um complexo binuclear centrossimétrico de disprosio(III) (Figura 56) em que os centros metálicos estão unidos por duas pontes alcóxido, $\mu\text{-OR}$, provenientes da desprotonação parcial de um dos ligantes $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ de cada unidade mononuclear $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]^+$. Uma molécula de metanol de cristalização permanece na estrutura e o balanço de carga é proporcionado pelos dois ligantes cloretos terminais (um para cada íon Dy^{III}) e pelos contra-íons Cl^- .

Na estrutura ORTEP da Figura 56a é possível observar apenas um destes contra-íons, devido à maneira com que a estrutura molecular foi representada. A partir das posições atômicas e das medidas dos ângulos de ligação (Tabela 18) na esfera de coordenação dos dois centros metálicos octacoordenados, a geometria atribuída a cada um deles é a antiprismática quadrada distorcida, como demonstrado na Figura 56b.¹⁰⁸

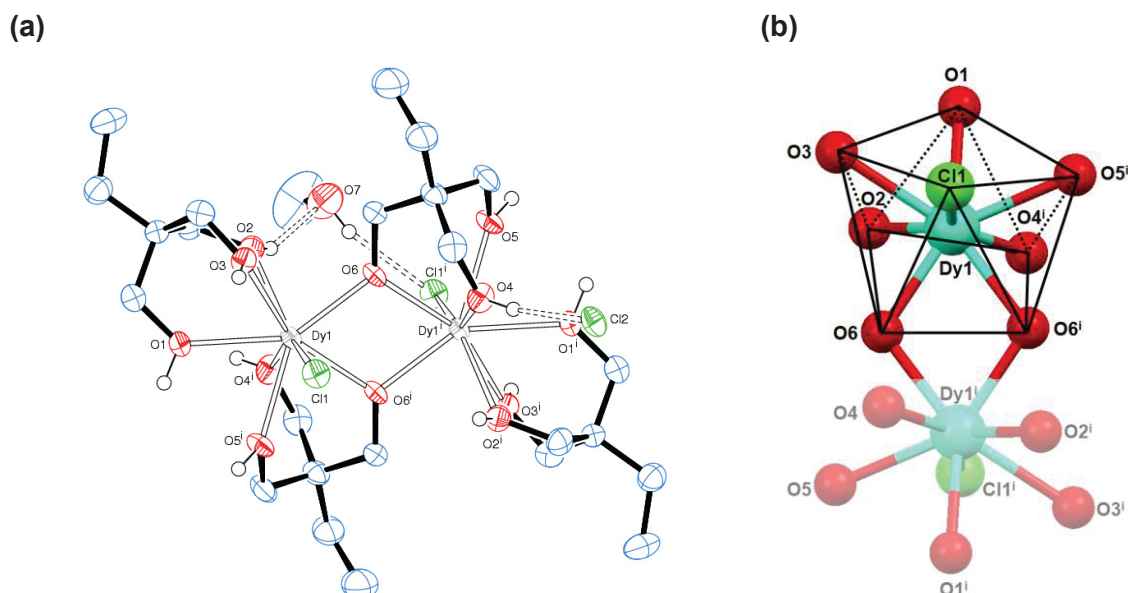


Figura 56 – (a) Representação ORTEP⁴⁴ da estrutura do complexo binuclear $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (**10b**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria antiprismática quadrada distorcida dos centros metálicos no complexo.

Tabela 17 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para o complexo binuclear [Dy₂Cl₂(μ-H₂L^{Et})₂(H₃L^{Et})₂]Cl₂·MeOH (**10b**)

10b	
Fórmula molecular	C ₂₅ H ₅₈ Cl ₄ O ₁₃ Dy ₂
Massa molar (g mol ⁻¹)	1033,53
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Temperatura (K) / λ, Cu K _α (Å)	200(2); 1,54178
Parâmetros de cela unitária	<i>a</i> = 17,3625(10) Å <i>b</i> = 15,2291(9) Å <i>c</i> = 16,5102(9) Å β = 114,685(3)°
Volume da cela unitária (Å ³)	3966,6(4)
Z	4
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	1,784
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	22,890
F(000)	2120
Faixa de coleta de dados, θ (°)	7,763 a 74,913
Faixa de coleta de dados, <i>hkl</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexões coletadas / únicas	114773/4079 [R(int) = 0,175]
Correção de absorção	Semi-empírica
Máximo e mínimo de transmissão	0,7543 e 0,3735
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²
Dados / restrições / parâmetros	4079 / 5 / 226
<i>Goodness-of-fit</i> (F ²)	1,056
Índice R* final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,040, wR ₂ = 0,098
Índice R* (todos os dados)	R ₁ = 0,054, wR ₂ = 0,104
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,65 e -0,74

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013.⁴³ Coleta de dados e resolução da estrutura: Pacote WinGX; Refinamento: SHELXL – 2013;⁴¹⁻⁴³ Diagramas: ORTEP-3 para Windows.⁴⁴

Tabela 18 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o produto **10b**

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Dy–O1	2,395(4)	Cl1–Dy1–O5	75,66(10)
Dy–O2	2,397(4)	O5–Dy1–O1	71,01(14)
Dy–O3	2,481(4)	O1–Dy1–O3	68,38(13)
Dy–O4	2,371(4)	O3–Dy1–O2	68,08(13)
Dy–O5	2,404(4)	O2–Dy1–O4	72,54(14)
Dy–O6	2,257(3)	O6–Dy1–O6 ⁱ	69,50(14)
Dy–O6 ⁱ	2,295(4)	Dy1–O6–Dy1 ⁱ	110,50(14)
Dy–Cl1	2,7253(13)	Dy1–O6 ⁱ –Dy1 ⁱ	110,50(14)
Dy–Cl1 ⁱ	3,7404(6)	Cl1–Dy1–O1	100,82(11)

Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: $-x+3/2$, $-y+3/2$, $-z+1$.

Neste dímero, a média das distâncias de ligação Dy–O_{álcool} é de 2,41 Å, enquanto este valor é de 2,28 Å para as distâncias Dy–O_{alcóxido}. Esta diferença pode ser atribuída à maior concentração de densidade eletrônica na ligação Dy–O_{alcóxido}. A distância entre os centros metálicos Dy1⋯Dy1ⁱ é de 3,74 Å e o anel Dy1–(μ–O)₂–Dy1ⁱ é planar.

Como pode ser visto na estrutura da Figura 56a, uma molécula de metanol é cristalizada juntamente com o dímero, e as ligações de hidrogênio entre a unidade catiônica [Dy₂Cl₂(μ–H₂L^{Et})₂(H₃L^{Et})₂]⁺ e este álcool são de força moderada.^{110, 111}

A formação de **10b** provavelmente leva à liberação de HCl a partir da mistura reacional, o que parece contribuir para a força motriz da reação. Este tipo de reatividade já foi observado pelo nosso grupo de pesquisa na formação de complexos binucleares de metais do bloco *d* (Cr^{III}, V^{III} e Ti^{III}) com H₃L^R (R = Et ou Ph) (Figura 57), no trabalho da então estudante de iniciação científica Carla Krupczak.

Nestas reações os álcoois tripédicos são espontaneamente (mono)desprotonados sem adição de base à mistura reacional e passam a fazer ponte entre os dois centros metálicos, como ocorre em **10b**. Esta desprotonação pode estar associada à coordenação do íon metálico aos grupos hidroxila do álcool, que são doadores σ e π fracos. Nesta interação a acidez de Bronsted-Lowry da hidroxila seria aumentada, promovendo a formação de um grupo alcóxido, o qual, por sua vez, é um bom doador σ e π e forma ligações mais fortes com o centro metálico.

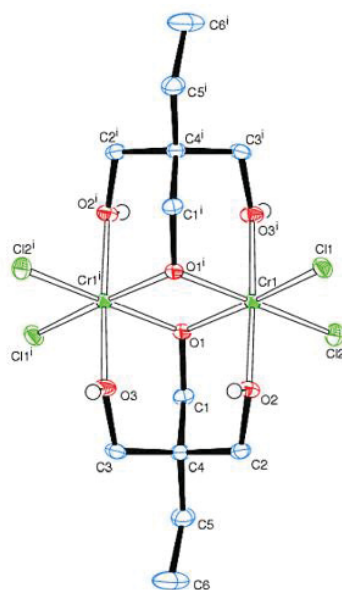


Figura 57 – Estrutura ORTEP do complexo binuclear $[\text{M}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{V}$ e Ti) sintetizado pela estudante de iniciação científica Carla Krupczak (dados não publicados até o momento).

Este raciocínio parece sugerir que os complexos binucleares são favorecidos termodinamicamente em relação aos seus análogos mononucleares, e que a espécie mononuclear (como **10a**) seria o produto cinético da reação. No entanto, no caso dos lantanídeos a dimerização com o ligante $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ só foi observada para o complexo de Dy^{III} . Tentativas de obtenção de complexos análogos ao produto **10b** com gadolínio(III) e érbio(III) foram feitas seguindo as mesmas condições experimentais, porém em todas elas foram obtidos os produtos **9** e **11** respectivamente.

Na literatura são encontrados complexos binucleares formados a partir de outros triálcoois, como é o caso do $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{tch})_2(\text{MeCN})_2]$, onde $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Yb}$ e Ho e H_3tch é o *cis,cis*-1,3,5-tri-hidroxíciclo-hexano,^{112, 113} e do $[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{tea})_2]$; onde $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ e Ho , e H_3tea é a 2,2,2-tris(2-hidroxietil)amina.¹¹⁴ Assim como no produto **10b**, um grupo hidroxila de cada molécula do álcool é desprotonado sem a adição prévia de base, e coordena-se em ponte entre os centros metálicos como mostrado nas estruturas da Figura 58.

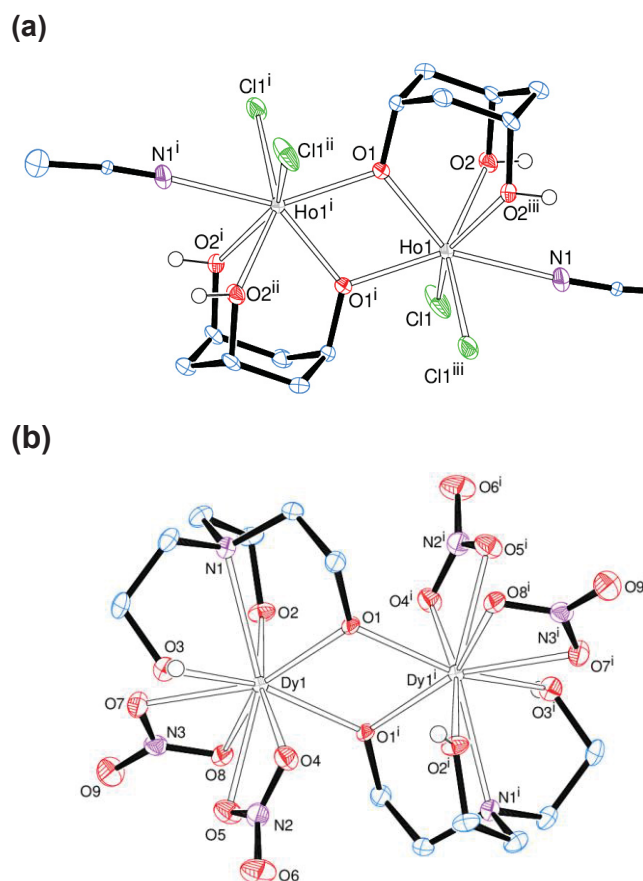


Figura 58 – Representação ORTEP complexos (a) $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{tch})_2(\text{MeCN})_2]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Ho}$ e Yb) e (b) $[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{tea})_2]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ e Ho). Estas figuras foram geradas a partir dos arquivos CIF disponibilizados no banco de dados cristalográficos de Cambridge (CCDC).¹¹²⁻¹¹⁴

Interessantemente, os arcabouços binucleares com o ligante H_3tch são formados apenas com íons do final da série de lantanídeos, como é o caso do Dy^{III} , Ho^{III} e do Yb^{III} . Estes íons encontram-se heptacoordenados e os complexos parecem ser estabilizados pela coordenação de duas moléculas de acetonitrila. Por outro lado, com o ligante tetradentado H_3tea são formados complexos que contêm íons lantanídeos do início e do fim da série, os quais por sua vez são decacoordenados e estabilizados por duas unidades do quelante e por dois íons NO_3^- .

Diante disso, seria razoável esperar que o complexo análogo a **10b** com érbio(III) fosse formado, uma vez que este íon possui raio iônico relativamente menor que o do disprosio(III) e encontra-se no final da série de lantanídeos. Talvez o complexo “ $[\text{Er}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ ” realmente não seja passível de ser montado com este íon, uma vez que nenhuma estrutura similar a **10b** ou aos complexos apresentados na Figura 58 foi encontrada com érbio(III) na literatura.

Como perspectiva futura deste sistema, sugere-se a tentativa de preparação do “[$\text{Tb}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2$] $\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ ”, pois o térbio está localizado entre o gadolínio e o disprósio na série e, por isso, pode fornecer dados que possam completar a racionalização destes sistemas. Outra sugestão é a preparação do “[$\text{Er}_2(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{tea})_2$]” a fim de verificar a reprodutibilidade destes sistemas com érbio(III).

4.3.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de IV-TF da série de compostos **9**, **10a** e **11** são muito semelhantes (Figura 59). Neles, as duas bandas de alta intensidade em 3270 e 3163 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{O-H})$ provenientes tanto do $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ quanto da molécula de metanol de cristalização. Em 1041 , 1018 e 952 cm^{-1} estão presentes as bandas características do estiramento $\nu(\text{C-O})$, ao passo que aquelas em 795 e 770 cm^{-1} são referentes às vibrações do esqueleto carbônico do ligante $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$, juntamente com a banda em 1339 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$). A banda de baixa intensidade em 463 cm^{-1} pode ser tentativamente atribuída ao estiramento da ligação Ln-O .^{40, 95} O leve deslocamento desta banda de absorção para números de onda ligeiramente mais altos à medida que diminui o comprimento médio de ligação Ln-O na série $\text{Gd} \rightarrow \text{Er}$ dá suporte a esta atribuição tentativa.

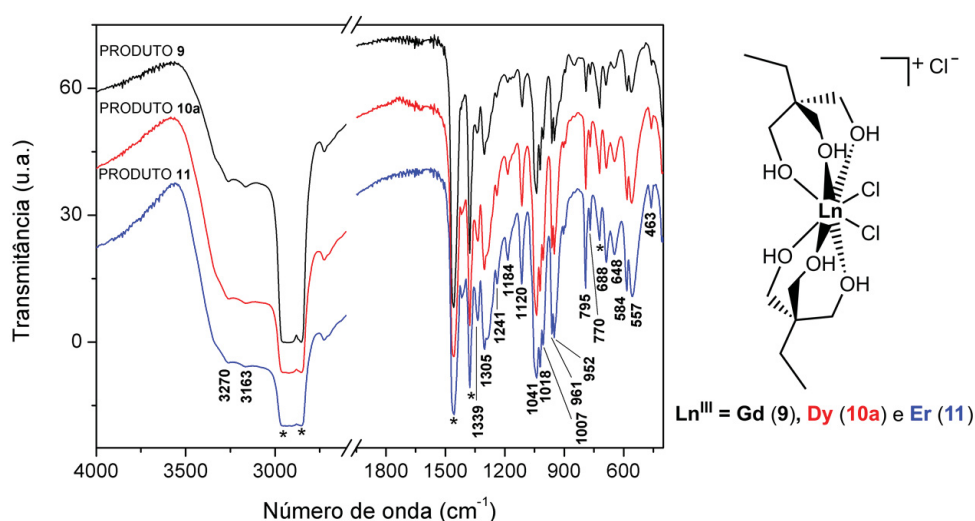


Figura 59 – Sobreposição dos espectros de IV-TF registrados para os produtos **9** (linha preta), **10a** (linha vermelha) e **11** (linha azul) em óleo mineral.

Além da caracterização pelas técnicas de DRX de monocrystal e análise elementar (resultados apresentados na seção experimental 4.1), os produtos mono- (**10a**) e binuclear (**10b**) de disprósio(III) também puderam ser diferenciados por IV-TF, e a sobreposição dos espectros é apresentada na Figura 60 a seguir:

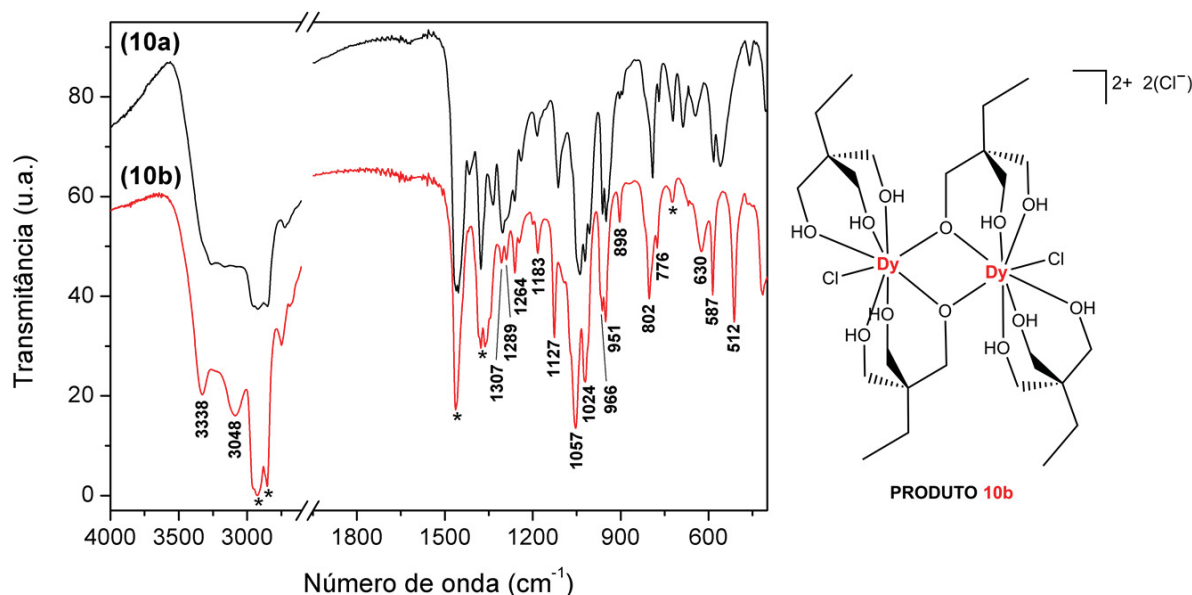


Figura 60 – Sobreposição dos espectros de IV-TF dos produtos **10a** (linha preta) e **10b** (linha vermelha), registrados em emulsão com Nujol.

Uma das diferenças entre estes espectros é a presença de uma banda aguda em 512 cm⁻¹, acompanhada de uma leve mudança no perfil do espectro entre 512 e 630 cm⁻¹. Esta banda é tentativamente atribuída ao $\nu(\text{Ln}-\text{O}_{\text{alcóxido}} \text{ tripédico})$ do alcóxido presente na ponte $\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}}$ que une os dois centros de Dy^{III} no arcabouço binuclear. Este estiramento foi atribuído com base em alcóxidos de lantanídeos(III) relatados na literatura, em que o estiramento $\nu(\text{Ln}-\text{O}_{\text{alcóxido}})$ ocorre abaixo de 600 cm⁻¹. Já as bandas entre 1183 e 802 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações C=O e C=C.^{115, 116} Além disso, a região das vibrações $\nu(\text{O}-\text{H})$ muda sensivelmente no produto **10b**, possivelmente devido às ligações de hidrogênio da molécula de metanol de cristalização com o complexo dimérico (Figura 60).

4.3.3. Medidas de susceptibilidade magnética ($\chi_{\text{M}}T$) pelo método de Gouy

Medidas de susceptibilidade magnética molar (χ_{M}) dos produtos **9**, **10a** e **11** foram realizadas à temperatura ambiente a partir dos cristais pulverizados e homogeneamente empacotados em um tubo de vidro de diâmetro constante. Este método, classificado como um método de força por medir a força exercida sobre a amostra pelo campo magnético externo, a qual afeta a massa da amostra paramagnética, foi desenvolvido pelo físico francês Louis Georges Gouy.^{46, 47}

Materiais diamagnéticos tendem a sofrer repulsão com a aplicação de um campo magnético externo, ao passo que os paramagnéticos são atraídos por este campo. No entanto, todo material paramagnético possui um diamagnetismo intrínseco cujo efeito opõe-se ao efeito paramagnético. Neste caso, são necessárias correções diamagnéticas (χ_{dia}) que são feitas a partir do uso das chamadas constantes de Pascal.^{46, 47} O valor de χ_{dia} é adicionado à susceptibilidade medida experimentalmente para produzir o valor final de χ_{M} (susceptibilidade magnética molar).

Os valores obtidos experimentalmente nas medidas magnéticas podem ser expressos tanto em termos da susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura ($\chi_{\text{M}}T$), quanto do momento magnético efetivo (μ_{eff}) da amostra, como apresentado na Tabela 19. Para complexos de metais do bloco *d*, estas medidas podem informar sobre o número de elétrons desemparelhados na amostra (no caso de susceptibilidade do tipo *spin-only*), bem como a força do campo ligante. Já no caso de complexos com lantanídeos as inferências a partir dos resultados já não são tão simples devido à contribuição orbital para a susceptibilidade magnética que não é eliminada pelo campo cristalino e que aumenta significativamente os valores experimentais de χ_{M} .

Tabela 19 – Valores de $\chi_{\text{M}}T$ (emu K mol⁻¹) e μ_{eff} (μ_{B}) medidos para os produtos **9**, **10a** e **11** pelo método de Gouy

Compostos Medidos	$\chi_{\text{M}}T$ (emu K mol ⁻¹)		μ_{eff} (μ_{B})		χ_{dia}
	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	
Produto 9	6,907	7,875	7,43	7,94	— 301,3 x 10 ⁻⁶
Produto 10a	13,13	14,17	10,25	10,65	— 301,0 x 10 ⁻⁶
Produto 11	11,17	11,48	9,45	9,58	— 301,0 x 10 ⁻⁶

χ_{dia} = susceptibilidade diamagnética molar; emu = *electromagnetic unit*

Os valores calculados de $\chi_M T$ e μ_{eff} foram obtidos a partir das equações 6 e 7, que levam em consideração o valor do parâmetro g_J (fator g de Landé) do íon lantanídeo(III) [Gd^{III} (⁸S_{7/2}) = 2; Dy^{III} (⁶H_{15/2}) = 4/3 e Er^{III} (⁴I_{15/2}) = 6/5] e o número quântico do momento angular total (J):¹⁷

$$\chi_M T = n \left[g_J^2 \frac{J(J+1)}{8} \right] \quad \text{Equação 6}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 \chi_M T} \quad \text{Equação 7}$$

Estes cálculos simples baseiam-se na ausência de interação magnética entre os íons paramagnéticos na amostra, ou seja, assumem que eles estão isolados uns dos outros no sólido (magneticamente diluídos). Além disso, por serem obtidos sem considerar qualquer variação de temperatura, os resultados da Tabela 19 têm poder de previsão limitado, ou seja, em geral não é possível inferir, a partir deles, se há ou não possibilidade de interação de troca magnética entre os íons paramagnéticos nas amostras. Para tal previsão são necessárias medidas no estado sólido com ampla variação de temperatura. Apesar disso, os dados da Tabela 19 são coerentes com os valores esperados de χ_M e de μ_{eff} para os compostos analisados e são compatíveis com as informações geradas pelos demais métodos de caracterização empregados neste trabalho.

Com o objetivo de investigar com mais detalhes as propriedades magnéticas desta classe de compostos, foram preparadas e enviadas amostras dos produtos **10a** e **10b** para o Laboratório de Magnetismo Molecular (LaMM) localizado na Universidade de Florença (Itália) e coordenado pela Professora Roberta Sessoli. O comportamento magnético dos complexos **10a** e **10b** foi caracterizado por técnicas de susceptometria DC e AC (medidas de susceptibilidade magnética em campo magnético estático e oscilante, respectivamente) e medidas de magnetização em função da temperatura e da magnitude do campo externo. Os resultados destas análises serão apresentados no capítulo 5.

4.3.4. Estudos de reatividade dos compostos $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ e Dy)

Os estudos de reatividade dos complexos do tipo “bis-quelatos dobrados” tiveram início com a tentativa de se obter compostos heterometálicos *3d–4f*. Neste contexto, a reatividade do produto **9** foi avaliada por duas metodologias sintéticas distintas (seção 4.2), frente ao complexo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$ ($\text{Hdpm} = \text{dipivaloilmetano}$ ou 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanediona). Este composto dimérico de ferro(III) contendo β -dicetonatos como ligantes é conhecido na literatura por ser bloco construtor na síntese de arcabouços polinucleares tais como $[\text{Fe}_3\text{M}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}$ ou V^{III}), uma vez que são capazes de doar o *sínton* $\{\text{Fe}(\text{dpm})_2\}^+$ para combinação com complexos de outros íons metálicos.^{81, 82}

Outra característica interessante deste dímero de ferro(III) é a presença de dois ligantes alcóxidos ($\mu\text{-OMe}$) que podem atuar como desprotonantes do ligante $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ coordenado ao centro de Ln^{III} . Em vista disso, a reação entre a espécie mononuclear $[\text{GdCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ e o $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (seção 4.2.1.1) foi tentada. Neste contexto, para que a estequiometria da reação fosse satisfeita e para que a formação de NaCl pudesse atuar como força motriz para a formação do produto desejado, a base NaOMe foi adicionada.

O procedimento em baixa temperatura (banho de gelo e soluções devidamente resfriadas) foi utilizado para tentar evitar que a reação entre as duas espécies metálicas levasse à formação imediata do complexo homometálico $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$. Esta abordagem foi utilizada em virtude da experiência anterior do nosso grupo de pesquisa, em que a reação entre o complexo de térbio(III), $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{NO}_3\cdot 0,5\text{dme}$, e $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$ gerou a espécie tetranuclear homometálica de ferro(III).

Apesar disso, o produto obtido na forma de cristais de cor castanha (produto **12**), ao ser analisado por DRX de monocristal, revelou o complexo tetranuclear contendo somente Fe^{III} na estrutura (Figura 61), já descrito na literatura.¹¹⁷

A segunda tentativa de preparação do “ $\text{Fe}_3\{\text{Gd}(\text{L}^{\text{Et}})_2\}(\text{dpm})_6$ ” foi aquela baseada na metodologia desenvolvida em nosso grupo de pesquisa. Esta síntese conduzida em três etapas também permitiu a obtenção de cristais de cor castanha (produto **13**). Estes, por sua vez, ao serem analisados por DRX de monocristal

também continham apenas o complexo homometálico de ferro(III), cuja representação estrutural é apresentada na Figura 61 a seguir.

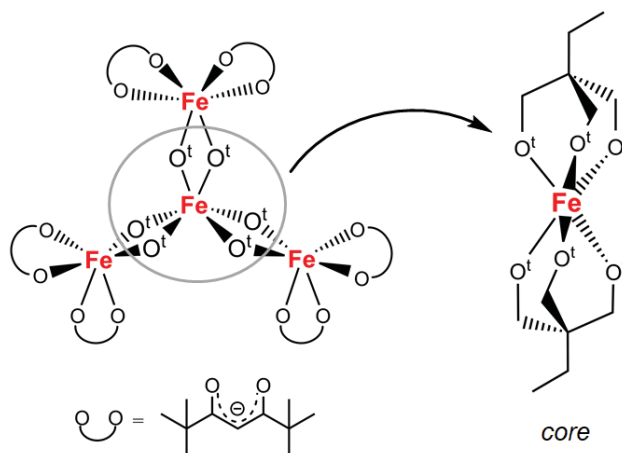


Figura 61 – Representação da estrutura $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ dos produtos **12** e **13**.

A não formação do produto desejado pode ser justificada pela elevada labilidade do íon gadolínio(III) em solução.^{34, 117} Anteriormente em nosso grupo de pesquisa, foi verificado que a formação de complexos heterometálicos *star-shaped* é fortemente dependente da labilidade do íon metálico localizado na posição central do arcabouço. Por exemplo, o produto cristalino obtido na síntese do $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ continha cocristais da espécie homometálica “Fe₄”. Neste mesmo trabalho foi relatado que a síntese do análogo com titânio(III), $[\text{Fe}_3\text{Ti}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, não foi possível, uma vez que o íon Ti^{III} possui labilidade mais alta em comparação à do Fe^{III}, levando assim a formação apenas do “Fe₄”.

Desta forma, é esperado que os íons de lantanídeo(III) sejam ainda mais lábeis frente a reações de substituição de ligantes do que íons de metais de transição, como é o caso do V^{III} e Ti^{III}, que pertencem às classes III e II de Langford & Gray, respectivamente. O íon de gadolínio(III), por exemplo, pertence à classe I de Langford & Gray, onde as trocas de ligantes ocorrem muito rapidamente, com constantes de velocidade superiores a 10^8 s^{-1} .^{118, 119}

Outro fator que pode ter contribuído para a não formação do complexo heterometálico de interesse é o número de coordenação relativamente baixo que as duas unidades do ligante $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ proporcionam ao íon Ln^{III}. Uma alternativa para satisfazer tal condição e estabilizar o íon lantanídeo(III) nestas estruturas seria o uso de ligantes que possuam um maior número de átomos doadores do que o $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ em sua estrutura, como é o caso da 2,2,2-tris(2-hidroxietil)amina (H_3tea).

Coerentemente, na literatura é relatado que a reação entre o complexo mononuclear $[\text{H}_3\text{Ln}(\text{tea})_2]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ e Yb) e o dímero $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$ levou à formação de uma série de complexos tetranucleares do tipo $[\text{Fe}_3\text{Ln}(\text{tea})_2(\text{dpm})_6]$ (“ Fe_3Ln ”), como demonstrado na Figura 62a. É interessante observar que nestes complexos o *core* de lantanídeo (Figura 62b) é estabilizado na presença de oito átomos doadores, incluindo os átomos de nitrogênio dos ligantes tea^{3-} .¹²⁰

No entanto, o uso da H_3tea refletiu nas propriedades magnéticas destes compostos, pois o objetivo principal do trabalho era verificar se ocorreria aumento na anisotropia de complexos *star-shaped* contendo o íon lantanídeo(III) quando comparados com complexos análogos do tipo “ Fe_4 ”. No caso dos produtos com tea^{3-} , não foi possível identificar a presença de um eixo fácil de magnetização nos compostos “ Fe_3Dy ”, “ Fe_3Er ” e “ Fe_3Tm ”, os quais não mostraram relaxação lenta da magnetização, e isto foi observado em medidas de susceptometria AC.¹²⁰

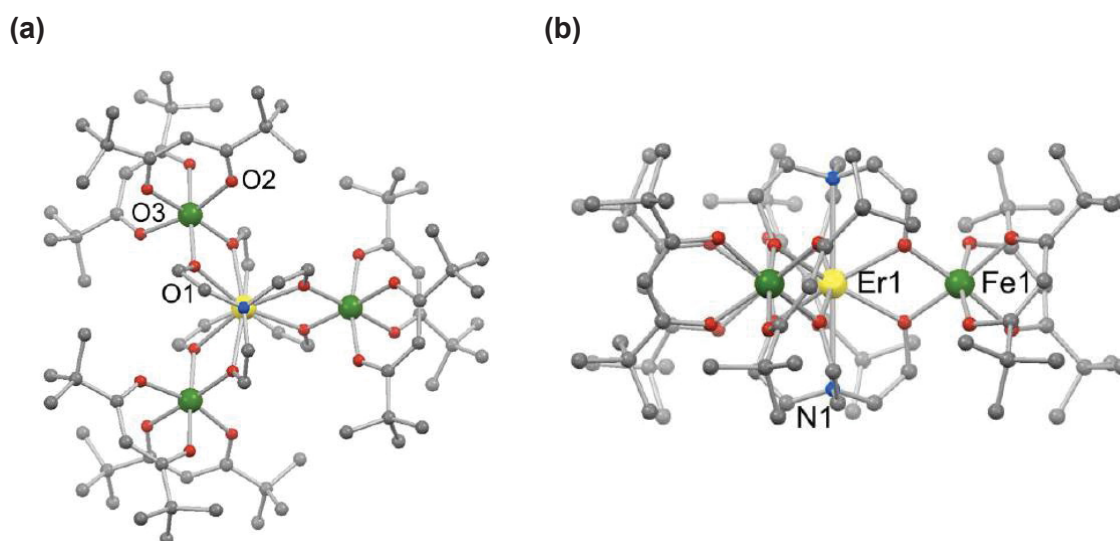


Figura 62 – (a) Representação da estrutura molecular da série isoestrutural de complexos $[\text{Fe}_3\text{Ln}(\text{tea})_2(\text{dpm})_6]$, onde a esfera em amarelo representa o íon lantanídeo(III), em verde os íons ferro(III), azul os átomos de nitrogênio, vermelho os átomos de oxigênio e em cinza os átomos de carbono. Em (b) é apresentada a representação da vista lateral da estrutura.¹²⁰

Foram encontrados também na literatura complexos análogos com $\text{M}^{\text{III}} =$ ferro(III) e manganês(III), $[\text{M}_3\text{Ln}(\text{tea})_2(\text{acac})_6]$, onde $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}$ ou Dy e $\text{acac} =$ acetilacetonato. Assim como nos complexos “ Fe_3Ln ” citados no trabalho anterior, estes análogos isoestruturais também não apresentaram o comportamento de SMM.¹²¹

Além das tentativas de obtenção de complexos heterometálicos 3*d*-4*f*, foram feitos também estudos visando a obtenção de espécies axiais do tipo $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]^{3+}$ a partir dos complexos *bis*-quelatos dobrados. A obtenção dos produtos de interesse nesta etapa do trabalho foi planejada a partir de reações dos produtos **9** e **10a** com $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ ou KPF_6 , que levariam em princípio à precipitação de um sal, como por exemplo NaCl .

O objetivo destas sínteses foi a obtenção de complexos similares ao $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, o qual apresenta a barreira energética mais alta para a inversão da magnetização registrada até o momento para um magneto de uma molécula, mas com álcoois tripédicos como ligantes. No entanto, um complicador para o uso dos complexos **9** e **10a** é a sua solubilidade limitada ao uso de metanol e de uma mistura *thf*/*MeOH* 2:1 durante as sínteses.

Na reação entre o produto **10a** e $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, a investigação das condições de reação foi exaustiva com variações na proporção entre os solventes, tempo de reação e tentativas de cristalização (Tabela 20).

Tabela 20 – Variações nas condições de reação entre **10a** e o $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Condição	Quantidades		Volumes / mL		t / h
	10a	$\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	<i>MeOH</i>	<i>thf</i>	
1	0,204 g (0,358 mmol)	0,362 g (1,06 mmol)	6,0	8,0	20
2	0,300 g (0,527 mmol)	0,540 g (1,58 mmol)	3,0	22,0	24
3	0,300 g (0,527 mmol)	0,540 g (1,58 mmol)	3,0	15,0	24
4	0,320 g (0,562 mmol)	0,580 g (1,69 mmol)	20,0	15,0	19
5	0,130 g (0,228 mmol)	0,240 g (0,701 mmol)	5,0	10,0	24

Dentre todas as condições da tabela acima, a condição 4 foi aquela que possibilitou a obtenção de um sólido branco (produto **14**) quando uma alíquota da solução-mãe foi seca totalmente sob vácuo. O resíduo sólido desta secagem foi solúvel apenas em *MeOH* e *PrOH*, e insolúvel em hexano, tolueno, *dme*, *thf* e CHCl_3 , o que permitiu que uma tentativa de cristalização pela técnica de difusão líquida (tolueno/*MeOH*) na proporção 1:2 (v/v) fosse realizada. No entanto, não houve formação de nenhum tipo de sólido a partir dessa tentativa.

A Figura 63 apresenta a sobreposição do espectro de absorção no infravermelho do produto **14**, do precursor **10a** e do $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$:

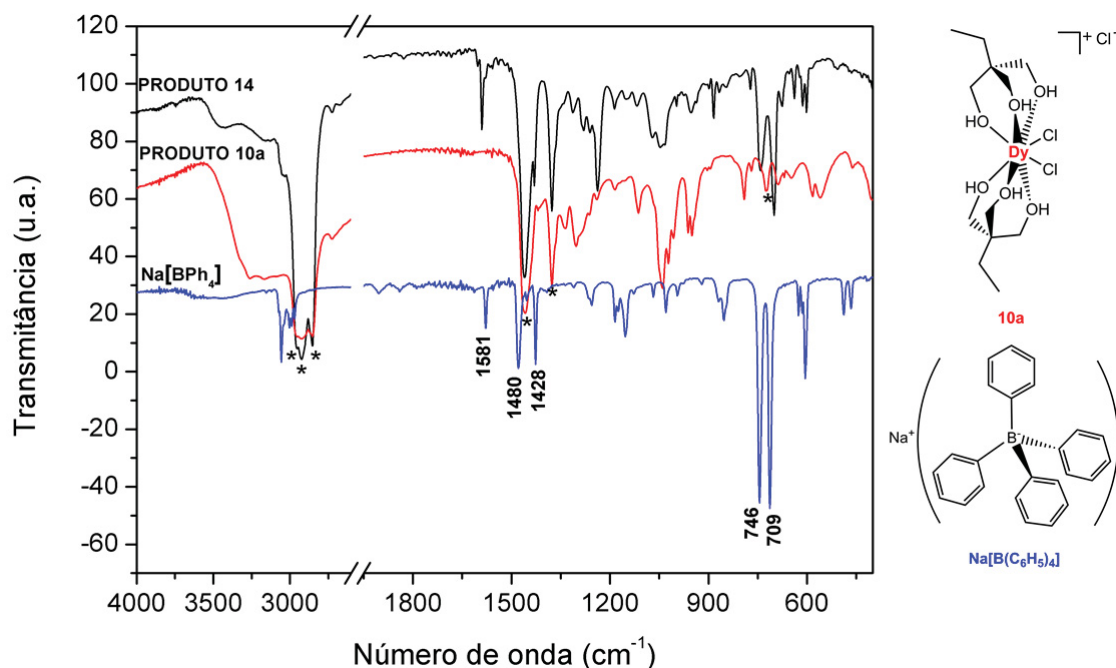


Figura 63 – Sobreposição dos espectros de IV-TF do produto **14** (linha preta), produto **10a** (linha vermelha) e do reagente $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (linha azul). Este último foi registrado ao ar em pastilha de KBr.

Neste conjunto de espectros é possível identificar que no produto **14** existem tanto bandas que estão presentes no precursor **10a** quanto outras que são características do ânion tetrafenilborato, e que há mudanças no perfil espectral quanto se compara o produto e os materiais de partida.⁴⁰

A maior dificuldade de cristalização reside na elevada solubilidade que o produto de reação, possivelmente $[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]^+$ com ânions tetrafenilboratos como contra-íons, apresenta nos solventes orgânicos utilizados neste trabalho. Além disso, há possibilidade de formação de um composto organometálico a partir da interação entre a nuvem π das fenilas do $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ e o Dy^{III} , como já foi observado para um metalloceno de samário(II) cuja representação estrutural é apresentada na Figura 64.¹²²

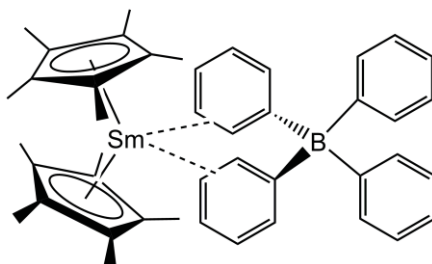


Figura 64 – Representação estrutural do complexo $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}][(\mu\text{-Ph})_2\text{BPh}_2]$.¹²²

O uso de solventes potencialmente coordenantes, tais como thf ou *glyme*, poderia facilitar a formação de espécies em que uma destas moléculas coordenantes estivesse ligada ao centro metálico, como é o caso de complexos organometálicos do tipo metaloceno dobrado de itérbio(II) e európio(II) (Figura 65).^{123, 124} Diante disso, não é surpreendente esperarmos que uma molécula de MeOH ou de thf esteja coordenada ao Dy^{III} no caso das reações exploradas na Tabela 20, facilitando assim que elas permaneçam solúveis na mistura de reação.

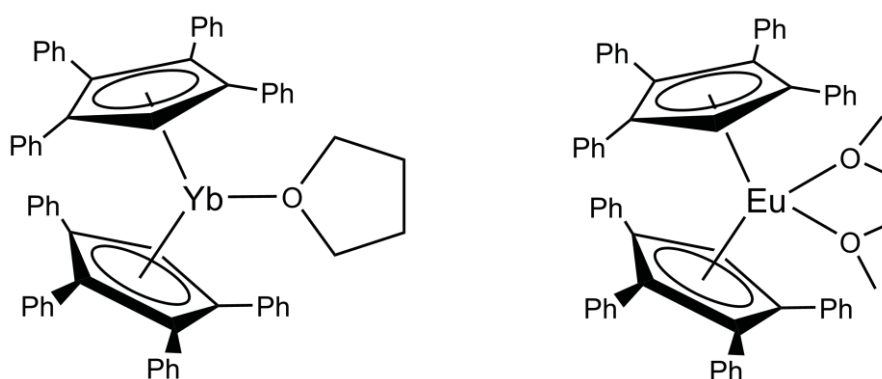


Figura 65 – Representação estrutural dos complexos $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2\text{Ln}(\text{S})]$ ($\text{Ln}^{\text{II}}/\text{S} = \text{Yb}/\text{thf}$ (direita); Eu/glyme (esquerda)).^{123, 124}

Neste contexto, o sal quaternário de amônio $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ foi escolhido com o objetivo de precipitar o produto de interesse, $[\text{Gd}(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{BF}_4)_3$, ao invés de mantê-lo em solução como na metodologia anterior. Porém, esta reação não levou à formação de nenhum sólido, como mencionado na seção 4.2.3, muito provavelmente em razão da solubilidade da unidade catiônica, como discutido anteriormente.

Alternativamente, na tentativa de favorecer a cristalização de um produto de reação a partir da precipitação de sal (KCl), foram feitas diversas reações entre o produto **9** e KPF_6 (item 4.2.4) em metanol, mas o único produto sólido isolado, após a mudança da polaridade do meio de reação com a adição de tolueno, foi o próprio KCl. Se isto por um lado confirmou a remoção de cloreto do composto de partida (**9**), por outro infelizmente não contribuiu para o isolamento do produto de interesse.

Uma proposta para trabalhos futuros envolvendo estes sistemas e que pode auxiliar na superação da baixa solubilidade dos produtos **9**, **10a** e **11** em solventes apróticos ou com baixa capacidade coordenante é a modificação na

estrutura do ligante $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$. Neste caso, a substituição da etila pelo grupo fenila na estrutura tripédica (Figura 66) pode aumentar a solubilidade do complexo formado em solventes que facilitem a cristalização de algum produto de síntese.

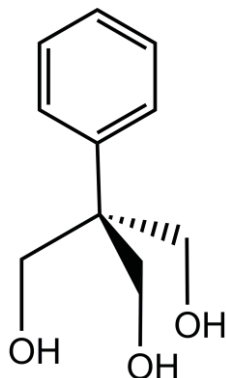


Figura 66 – Representação da estrutura do ligante 1,1,1-tris(hidroximetil)fenilmetano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}$), onde Ph = fenila.

A síntese deste álcool tripédico já é conhecida pelo nosso grupo de pesquisa e pode ser feita pela rota desenvolvida por Dupuy *et al.*, a qual utiliza uma reação sob refluxo entre fenilacetaldeído, paraformaldeído e hidróxido de cálcio seguida de cristalização a partir de acetato de etila e de uma mistura tolueno:thf.¹²⁵

CAPÍTULO 5. ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPLEXOS DE DISPRÓSIO(III)

A descoberta das propriedades magnéticas excepcionais apresentadas por alguns complexos de lantanídeos(III) impulsionou a busca por novos compostos mono- e/ou polinucleares contendo estes íons com potencial comportamento de SMM ou SIM. Do ponto de vista magnético, uma das principais características que levaram ao interesse por íons lantanídeos(III) é a elevada anisotropia magnética que alguns deles possuem, dentre os quais destacam-se o térbio(III), disprósio(III), hólmio(III) e érbio(III), em algumas simetrias específicas.²⁴ Dentre estes íons, o Dy^{III} foi um dos primeiros a ter suas propriedades magnéticas exploradas e estudadas, juntamente com o Tb^{III}, como visto anteriormente no trabalho de Ishikawa *et al.* com os complexos de ftalocianinas [Bu₄N][LnPc₂] (Ln = Tb ou Dy).²⁰

Diversas moléculas contendo Dy^{III} que se comportam como SMM ou SIM, com valores expressivos da barreira energética efetiva (U_{eff}) para inversão da magnetização, vêm sendo relatados na literatura. Alguns exemplos são apresentados na Figura 67, que correlaciona os valores de U_{eff} registrados para complexos de Dy^{III} ao longo dos últimos 14 anos.

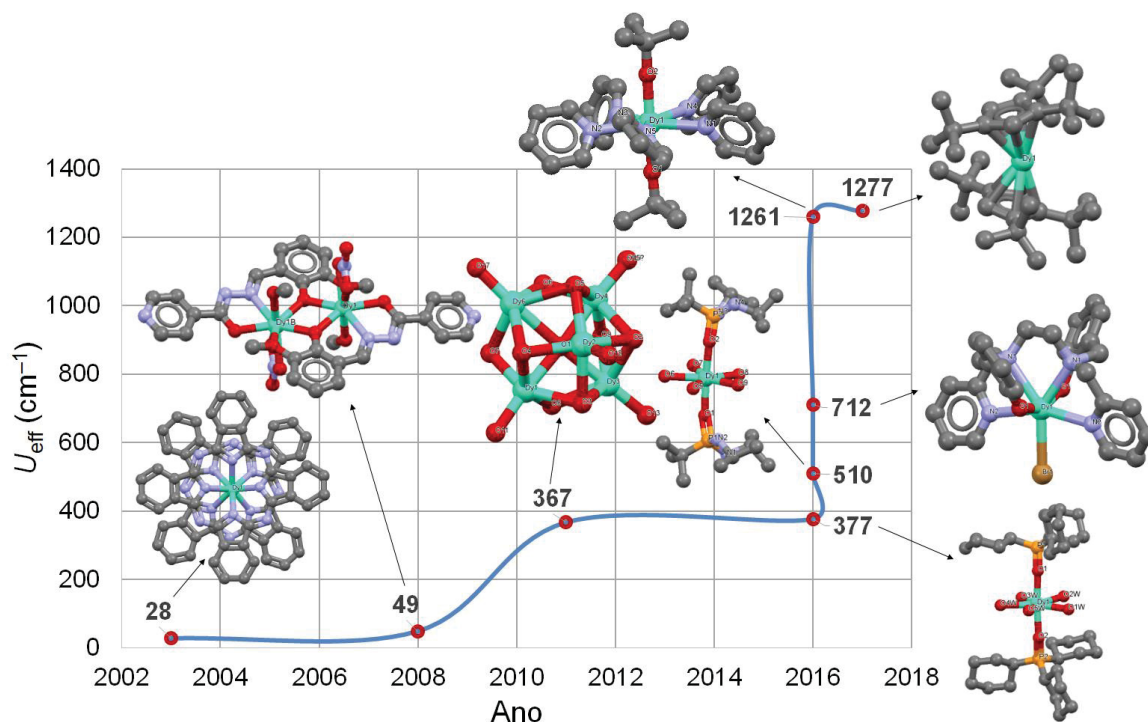


Figura 67 – Gráfico dos valores mais expressivos de U_{eff} registrados para complexos de disprósio(III) desde 2003 até o momento.^{20, 22, 58, 126-131}

O gráfico da Figura 67 foi construído a partir de dados coletados de diversos trabalhos selecionados na literatura com o objetivo de ilustrar os esforços que vêm sendo devotados à preparação de complexos de diversas nuclearidades com Dy^{III} visando a obtenção de magnetos unimoleculares com elevados valores de U_{eff} . É interessante observar neste gráfico (Figura 67) que houve um aumento bastante significativo nos valores de U_{eff} desde o [Bu₄N][DyPc₂], de modo que o valor mais alto registrado (1277 cm⁻¹) foi em 2017 para o metalloceno [Dy(Cp^{ttt})₂][B(C₆F₅)₄], o qual se mantém recorde até o momento.²² O ano de 2016 foi marcado pelos complexos, [Dy(Cy₃PO)₂(OH₂)₅Br₃·2(Cy₃PO)·2H₂O·2EtOH (377 cm⁻¹), [Dy{(tBuPO(NHⁱPr)₂)₂(OH₂)₅}[I₃]·{tBuPO(NHⁱPr)₂}₂·H₂O (510 cm⁻¹), [Dy(bbpen)Br] (1261 cm⁻¹) e [Dy(O^tBu)₂(py)₅][B(C₆H₅)₄] (1261 cm⁻¹), os quais possuem geometria bipiramidal pentagonal levemente distorcida.^{58, 129-131}

Complexos pertencentes ao grupo de ponto D_{5h} (geometria bipiramidal pentagonal) que contêm dois ligantes negativamente carregados (L⁻) ou de campo forte e que formam um eixo de ligação principal do tipo L–Ln^{III}–L perpendicular a um plano que contém outros ligantes, são chamados de pseudolineares, como aqueles representados nas estruturas simplificadas da Figura 68. Os dois complexos de disprosio(III) a que a Figura 68 se refere se comportam como SIM e possuem valores de barreira energética (U_{eff}) bem expressivos (712 e 1261 cm⁻¹). Esses resultados têm sido justificados pela presença de ligações que formam ângulos próximos a 180° e determinam a existência de um eixo de simetria distinto dos demais (Figura 68). Nesta classe de produtos destaca-se o complexo [Dy(O^tBu)₂(py)₅]⁺, cujo ângulo entre as ligações Dy–alcóxido é igual a 178,91° e que apresenta uma barreira energética alta (1261 cm⁻¹).¹³ A elevada anisotropia magnética destes complexos deve-se à menor repulsão entre a densidade eletrônica dos ligantes e a do metal, de modo que maiores valores de $\pm M_J$ são estabilizados no estado fundamental, como discutido anteriormente (item 1.2).¹⁸

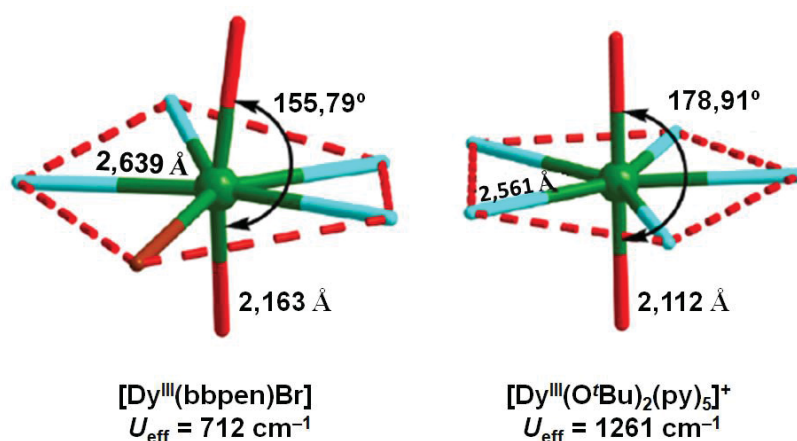


Figura 68 – Representação da estrutura simplificada dos complexos $[\text{Dy}(\text{bbpen})\text{Br}]$ ($\text{H}_2\text{bbpen} = N,N'$ -bis(2-hidroxibenzil)- N,N' -bis(2-metilpiridil)etileno-diamina) (à esquerda) e $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{py})_5]^+$ (à direita), evidenciando algumas distâncias Dy^{III}-L e o ângulo L-Dy^{III}-L, juntamente com os valores de U_{eff} (adaptada de Dey *et al.*).¹³

No que diz respeito ao presente trabalho, os complexos $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ (**10a**) e $[\text{Dy}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (**10b**) (Figura 69) foram selecionados inicialmente para os estudos de magnetismo, pois os átomos doadores dos ligantes estão arranjados de forma a estabelecer dois planos, acima e abaixo do centro metálico (Figura 54, Capítulo 4), situação semelhante àquela observada em complexos tais como o $[\text{DyPc}_2]^+$, que se comportam como magnetos unimoleculares. Foram também realizadas medidas de magnetização para os complexos *trans*- $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5]$ *trans*- $[\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$ (**6**) e $[\text{DyCl}_3(\text{dme})_2]$ (**7**) (Figura 69), que se mostraram promissores do ponto de vista estrutural (geometria bipiramidal de base pentagonal; exceto em **6**, onde apenas a unidade $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5]^+$ adota este arranjo). Neste capítulo, a sequência de apresentação dos resultados e discussão tem o objetivo de facilitar o entendimento de como as propriedades de SIM ou SMM foram evidenciadas nestes compostos à luz dos resultados das medidas realizadas nos campos magnéticos estático (DC, do inglês, *Direct Current*) e oscilante (AC, do inglês, *Alternating Current*). Por isso ela não segue a ordem numérica em que estes complexos foram preparados e caracterizados ao longo da tese.

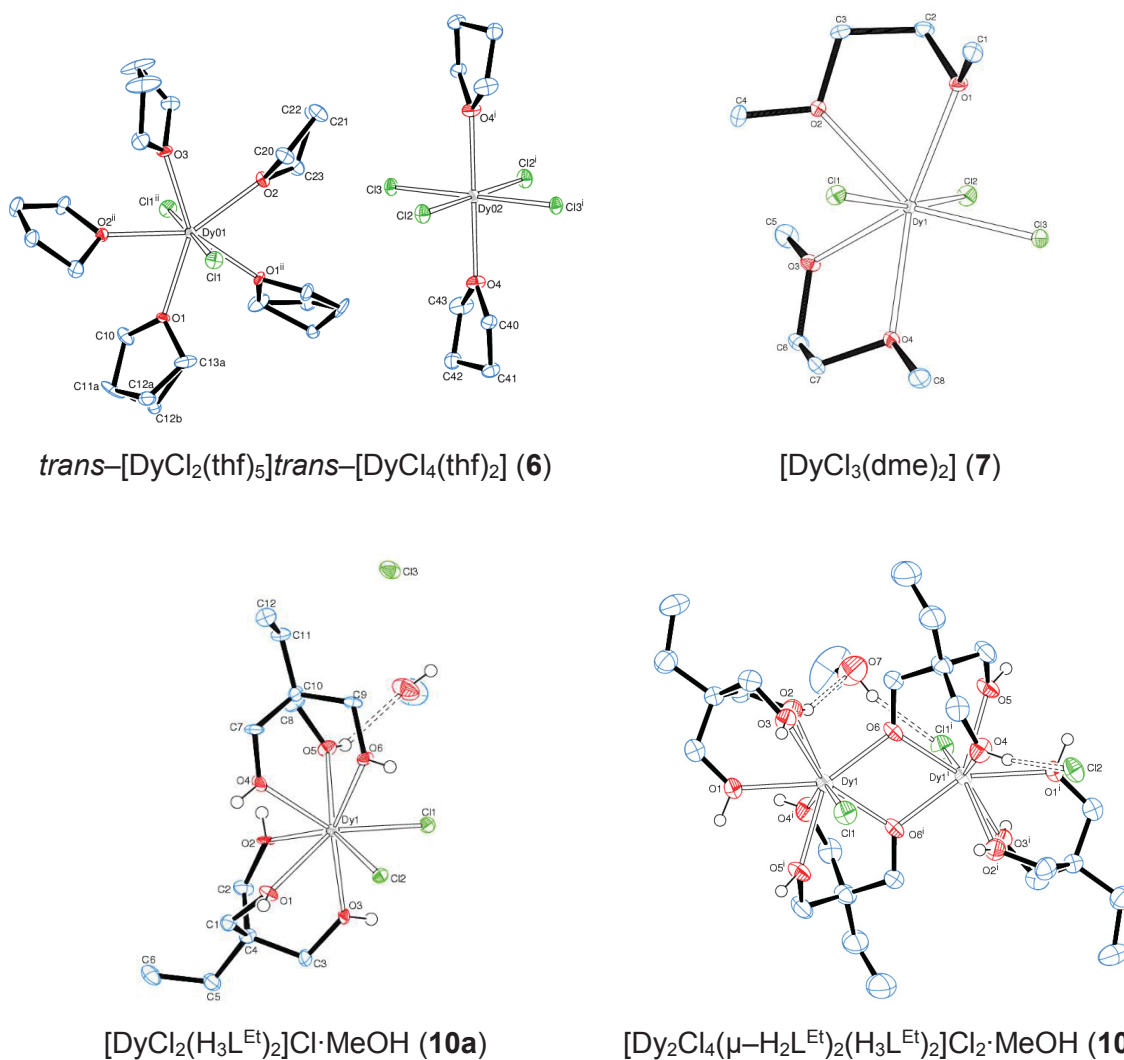


Figura 69 – Representações ORTEP das estruturas dos produtos **6**, **7**, **10a** e **10b**, selecionados para os estudos das propriedades magnéticas, com os esquemas de numeração dos átomos.

5.1. ESTUDOS DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS COMPLEXOS

[DyCl₂(H₃L^{Et})₂]Cl·MeOH (**10a**) E [Dy₂Cl₄(μ-H₂L^{Et})₂(H₃L^{Et})₂]Cl₂·MeOH (**10b**)

5.1.1. Propriedades Magnéticas em Campo Estático (DC)

Valores de $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) são comumente utilizados para descrever o comportamento de substâncias na presença de um campo magnético externo. O produto $\chi_M T$ é normalmente reportado por aparecer na Lei de Curie, que pode ser descrita pela Equação 8, ⁴⁸

$$\chi_M T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1) \quad \text{Equação 8}$$

onde N_A é o número de Avogadro, g é o fator de Landé (2,0023 para um elétron livre), μ_B é o magneton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann e S é o número quântico do momento angular de spin total do composto.⁴⁸ Quando um íon ou material paramagnético obedece à Lei de Curie, o produto $\chi_M T$ é constante mesmo em condições de temperatura variável. Neste caso, o material apresenta comportamento de paramagneto ideal, que ocorre devido ao estado de spin puro (“spin only”) do íon paramagnético, ou seja, ausência de contribuição orbital. Alguns íons da primeira série de transição são conhecidos por gerarem complexos mononucleares com esta propriedade e portanto seguem a Lei de Curie, como é o caso do cromo(III), manganês(II), ferro(III) e cobre(II).^{2, 48}

As propriedades magnéticas de alguns íons metálicos também podem ter origem no movimento dos elétrons desemparelhados ao redor do núcleo, o qual, por sua vez, gera corrente elétrica e contribui para a susceptibilidade magnética do complexo. Esta contribuição orbital advém da interação (com o campo magnético externo) do momento angular orbital (\vec{L}) dos elétrons desemparelhados nos orbitais que podem ser interconvertidos por operações de simetria. No entanto, para que haja circulação eletrônica entre os orbitais deve haver degenerescência, de modo que a quebra da simetria é capaz de eliminar a contribuição orbital. Por exemplo, em um complexo octaédrico de cromo(III) ($3d^3$, t_{2g}^3), os orbitais t_{2g} são igualmente populados com um elétron em cada orbital (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), de modo que não há como gerar corrente a partir da circulação destes elétrons nestes orbitais, uma vez que os elétrons não irão circular livremente de um orbital para outro. Por outro lado, quando o cromo(III) é reduzido a cromo(II) ($3d^4$, *spin* baixo, t_{2g}^4), o elétron adicional estará disponível para circular entre os orbitais t_{2g} . Portanto, o Cr^{II} tem momento angular orbital diferente de zero que contribui para a sua susceptibilidade magnética em campo octaédrico, enquanto o Cr^{III} não o possui.^{2, 48}

A maioria dos complexos com íons pertencentes à primeira série de transição possui momento angular orbital nulo, ou seja, a contribuição orbital é eliminada (“*quenched*”) devido à ação do campo ligante, a qual quebra a simetria e gera um estado fundamental orbitalmente não-degenerado. Uma vez que o

momento angular orbital é igual a zero nestes complexos, a aproximação *spin-only* para a susceptibilidade é válida, satisfazendo a Lei de Curie.⁴⁸

Os orbitais $4f$ nos íons lantanídeos(III), por interagirem menos com o campo ligante, são menos susceptíveis à quebra de degenerescência e por isso a grande maioria destes íons, com exceção do gadolínio(III) ($4f^7$), possui momento angular orbital não-nulo; consequentemente, eles não seguem a Lei de Curie. Neste contexto, como visto anteriormente (seção 1.2), o estado fundamental de um íon lantanídeo(III) é determinado pela interação *spin*-órbita, a qual separa o estado fundamental ($^6H_{15/2}$ para o Dy^{III}, por exemplo) do primeiro estado excitado por uma diferença de energia da ordem de 10^4 cm^{-1} , como demonstrado na Figura 70. Este valor está acima daquele calculado para a energia térmica disponível para o sistema à temperatura ambiente ($k_B T$, 200 cm^{-1}), ou seja, nesta situação somente o estado fundamental é populado. Apesar dos ligantes exercerem pouca influência energética sobre os orbitais $4f$, há uma separação em vários subestados (chamados níveis Stark) gerados pela ação do campo cristalino sobre o estado fundamental $^6H_{15/2}$ (Figura 70). Esta separação possui a mesma ordem de grandeza da energia térmica, de modo que a população dos níveis Stark varia em função da temperatura e, portanto, o Dy^{III} não obedece à Lei de Curie.^{18, 19, 132}

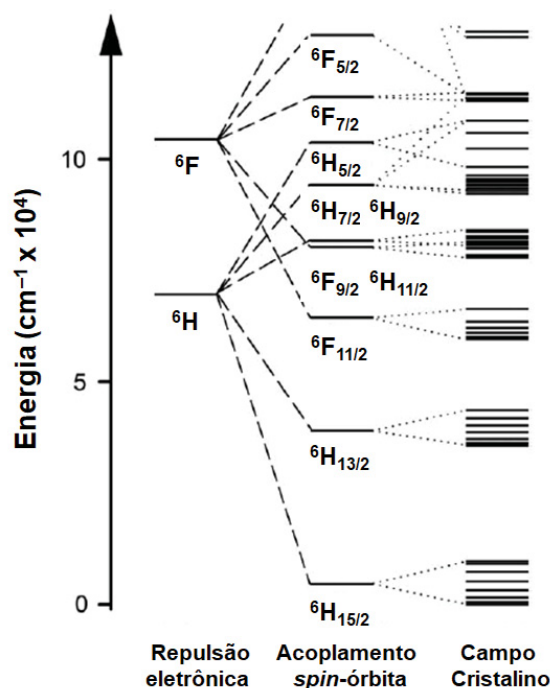


Figura 70 – Diagrama de desdobramento de níveis de energia para um íon de disprósio(III), considerando a repulsão eletrônica, o acoplamento *spin*-órbita e o campo cristalino.¹⁹

Levando em consideração que as projeções do número quântico do momento angular orbital (M_J) podem ser afetadas pela presença de ligantes em torno do íon, a qual remove a degenerescência do estado fundamental em $2J + 1$ subestados Stark como mostrado na Figura 70, o valor de $\chi_M T$ esperado para um íon lantanídeo na temperatura ambiente, quando todos os níveis Stark estão populados, pode ser calculado a partir da Equação 8 modificada (Equação 9).

$$\chi_M T = \frac{N_A g_J^2 \mu_B^2}{3k_B} J(J+1) \quad \text{Equação 9}$$

O valor de g_J , por sua vez, pode ser calculado conforme a Equação 10, a seguir:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{Equação 10}$$

O íon disprósio(III) possui cinco elétrons desemparelhados nos orbitais $4f$, gerando um estado fundamental com $S = 5/2$; $L = 5$ e $J = 15/2$. Portanto, o termo do estado fundamental deste íon é ${}^6H_{15/2} ({}^{2S+1}L_J)$. Substituindo os valores destes números quânticos nas equações 9 e 10, obtém-se g_J igual a $4/3$ e $\chi_M T = 14,17 \text{ emu K mol}^{-1}$.¹⁷

No contexto do presente trabalho, a Figura 71 apresenta os resultados das medidas do produto $\chi_M T$ em função da temperatura, tanto para o complexo mononuclear $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ (**10a**, círculos em vermelho), quanto para o binuclear $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ (**10b**, pontos em azul).

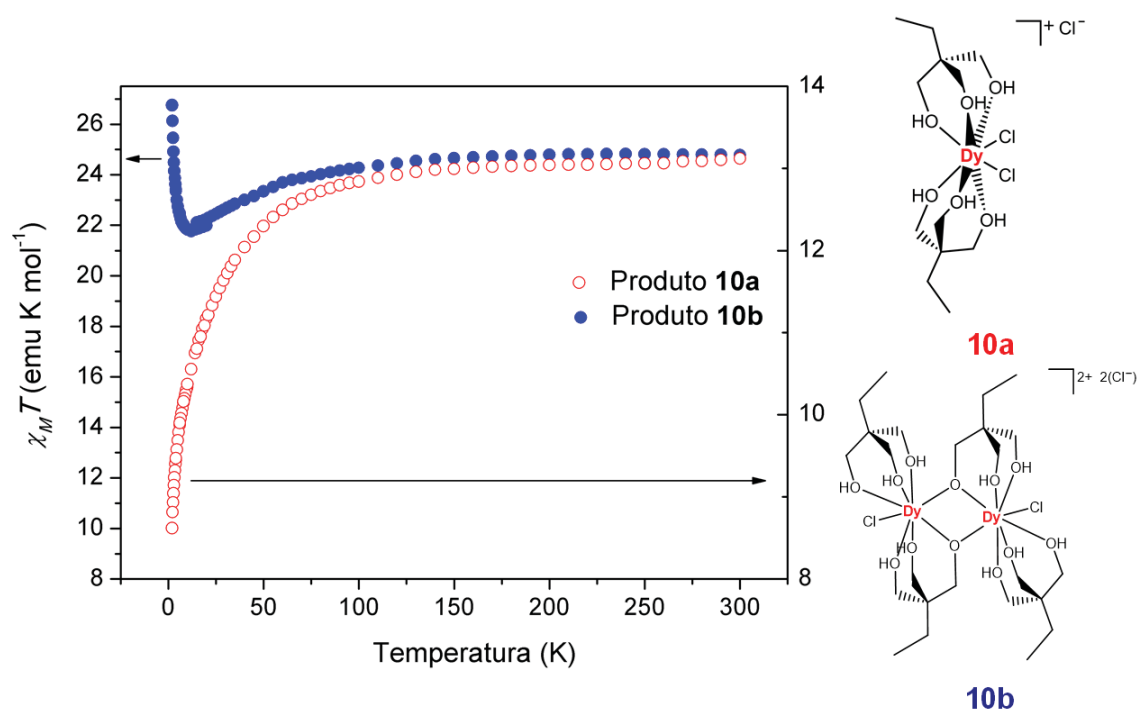


Figura 71 – Dependência do valor do produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) com a temperatura para os produtos **10a** (círculos em vermelho) e **10b** (pontos em azul).

Na temperatura ambiente (300 K), o valor de $\chi_M T$ medido para **10a** (13,12 emu K mol⁻¹) está um pouco abaixo do valor calculado acima (14,17 emu K mol⁻¹). Isto possivelmente ocorre devido à dificuldade na pesagem da amostra sob atmosfera inerte (*glove-box*), mas está de acordo com o fato de que valores de $\chi_M T$ experimentais para o Dy^{III} normalmente são um pouco mais baixos do que o valor teórico. Coerentemente, o valor de $\chi_M T$ (13,13 emu K mol⁻¹) medido para **10a** pelo método de Gouy (seção 4.3.3) também está abaixo do valor calculado. Com o abaixamento da temperatura, o valor de $\chi_M T$ diminui levemente até 150 K, para então baixar rapidamente em temperaturas inferiores, chegando até 8,62 emu K mol⁻¹ em 2 K (Figura 71). Esta diminuição ocorre devido à mudança na população de *spins* dos subníveis Stark mencionados anteriormente à medida que a temperatura é diminuída, o que pode mascarar a detecção de fracas interações antiferromagnéticas possivelmente presentes no estado sólido entre as entidades moleculares.

No caso do complexo binuclear (**10b**) (Figura 71), o valor de $\chi_M T$ medido à temperatura ambiente (300 K) de 24,78 emu K mol⁻¹ também está abaixo do valor teórico esperado para dois íons de disprósio(III) não-acoplados (28,34 emu K mol⁻¹). Da mesma forma que para **10a**, esta diferença pode estar associada à

difficuldade na pesagem da amostra na *glove-box*, que é afetada, entre outras dificuldades, pela presença de eletricidade estática. Com o abaixamento da temperatura, o valor de $\chi_M T$ desta amostra permanece constante até 200 K, para então diminuir lentamente até 12 K, o que ocorre devido a uma despopulação dos subníveis Stark dos dois íons Dy^{III}. Abaixo desta temperatura, há um aumento de $\chi_M T$ até que este atinge o valor de 26,76 emu K mol⁻¹ em 2 K (Figura 71). Este comportamento pode evidenciar a existência de uma interação de troca do tipo ferromagnética entre os dois centros de disprósio(III) presentes no composto binuclear.

Para o produto **10b**, a quantificação da interação ou do acoplamento magnético entre os íons Dy^{III} é de difícil execução devido à natureza não-Curie destes íons. Para fazer isso seria necessário dispor de um conjunto de parâmetros para avaliar os efeitos do campo cristalino e da interação magnética no perfil $\chi_M T$. Apesar disso, uma abordagem semiquantitativa foi adotada neste caso, na qual os efeitos de campo cristalino foram corrigidos utilizando o perfil $\chi_M T$ do complexo mononuclear (**10a**), o qual não possui, em princípio, interações magnéticas intermoleculares. No gráfico da Figura 72, a seguir, são apresentados os valores de $\chi_M T$ de **10b** corrigidos a partir do dobro do valor de $\chi_M T$ do produto **10a** com a adição de 25 emu K mol⁻¹ (explicado mais adiante), de acordo com a Equação 11, a seguir.

$$\chi_M T = (\chi_M T)_{\text{dímero}} - 2(\chi_M T)_{\text{mononuclear}} + 25 \quad \text{Equação 11}$$

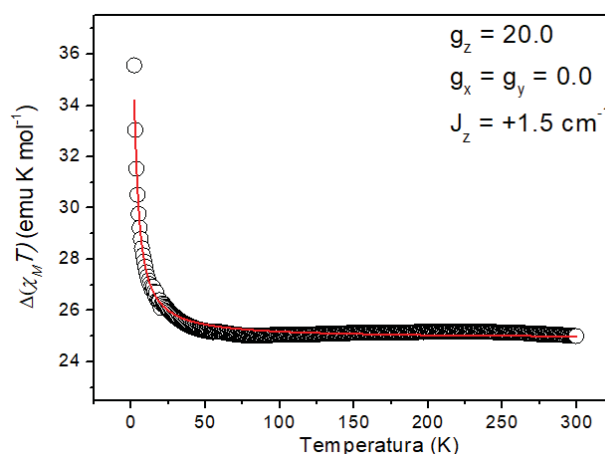


Figura 72 – Diferença ($\Delta\chi_M T$) entre os valores de $\chi_M T$ do complexo binuclear [Dy₂Cl₂(μ-H₂L^{Et})₂(H₃L^{Et})₂]Cl₂·MeOH (**10b**) e o dobro dos valores medidos para o análogo mononuclear [DyCl₂(H₃L^{Et})₂]Cl·MeOH (**10a**), somados ao valor de 25 emu K mol⁻¹. O ajuste descrito no texto está representado pela linha em vermelho.

Como pode ser visto na Figura 72, a subtração da contribuição para a susceptibilidade de duas unidades do complexo mononuclear permitiu eliminar o abaixamento de $\chi_M T$ da espécie binuclear a partir de 200 K, como evidenciado anteriormente (Figura 71). Este resultado indica que os efeitos de campo cristalino que atuam sobre os íons disprósio(III) presentes nas espécies mono- e binuclear são semelhantes.

Para o ajuste da curva (linha em vermelho na Figura 72), bem como avaliar semiquantitativamente o valor da constante de acoplamento magnético (J) entre os dois centros de Dy^{III} em **10b**, foi utilizado o seguinte Hamiltoniano de *spin*:⁸

$$\hat{H} = -2\hat{J}_z \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + \mu_B B g_z \hat{S}_z$$

Equação 12

Neste Hamiltoniano, cada um dos dois íons Dy^{III} é tomado como um spin efetivo de $\frac{1}{2}$, levando a um valor de g_z próximo a 20, o que está de acordo com a configuração eletrônica deste íon em baixas temperaturas, onde somente um dubleto de Kramer, normalmente aquele com $M_J = \pm 15/2$, encontra-se populado. Desse modo assume-se que, nestas condições o íon se comporta como um *spin* $\frac{1}{2}$ com duas orientações possíveis e um elevado valor de g . Portanto, ao considerar as interações entre os íons Dy^{III} (supertroca magnética, indicada pelo valor da constante de acoplamento J) e o campo magnético (Efeito Zeeman), leva-se em conta apenas a componente z do momento angular de spin S .

Como mencionado anteriormente, para que o ajuste da curva $\chi_M T$ apresentado na Figura 72 pudesse ser feito, o valor de 25 foi adicionado à diferença $(\chi_M T)_{\text{dímero}} - 2(\chi_M T)_{\text{mononuclear}}$. Este valor está associado à contribuição magnética *spin-only* à temperatura ambiente de dois spins com S_z igual a $\frac{1}{2}$ e $g = 20$, de modo que a partir destes dados o valor de $\chi_M T$ pode ser calculado a partir da fórmula de Curie (Equação 13).

$$\chi_M T = 2 \frac{1}{3} \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3 k_B} S_z (S_z + 1) = 25,0 \text{ emu K mol}^{-1}$$

Equação 13

Nesta equação, o fator 2 identifica os dois íons metálicos presentes no complexo, e o valor de $1/3$ é adicionado para que seja estabelecida uma média das

orientações espaciais das amostras, que neste modelo, geram susceptibilidade magnética somente ao longo da direção z (g_x e g_y , neste modelo, são nulos).

No ajuste dos dados experimentais apresentados na Figura 72 ao modelo teórico expresso no Hamiltoniano da Equação 12, os valores de g_z e J_z obtidos foram 20,0 e +1,5 cm⁻¹, respectivamente, e são compatíveis com o relatado para complexos binucleares análogos em que os íons Dy^{III} encontram-se em geometria semelhante à de **10b**.¹¹³ Considerando a expressão do Hamiltoniano da Equação 12, o valor e o sinal positivo da constante de troca (J_z) são de fato compatíveis com uma interação ferromagnética fraca entre os centros de disprósio(III) em **10b**. Isso também foi reportado para o complexo binuclear [Dy₂Cl₄(H₂tch)₂(MeCN)₂], análogo estruturalmente a **10b**, em que a distância Dy...Dy (3,69 Å) é próxima à medida para **10b** (3,74 Å).^{112, 113}

5.1.2. Propriedades Magnéticas em Campo Oscilante (AC)

Os dados de susceptibilidade magnética AC são essenciais no estudo de SMM ou SIM, pois permitem a caracterização da velocidade do processo de reorientação (inversão) da magnetização – ou relaxação magnética – além da determinação da temperatura de bloqueio da magnetização. A medida é conduzida em corrente alternada, com a amostra posicionada entre duas bobinas como representado na Figura 73. Na bobina externa, chamada bobina primária, é gerado um campo magnético oscilante $H = h\cos(\omega t)$, onde h é o valor máximo do campo aplicado e ω é a frequência angular de oscilação da corrente AC. Na bobina secundária, por sua vez, a perturbação induzida pela presença da amostra permite que uma susceptibilidade magnética complexa $\chi_M(\omega)$, composta por uma componente em fase com o campo oscilante ($\chi_M'(\omega) = \chi_M \cos(\omega t)$), e uma fora de fase ($\chi_M''(\omega) = \chi_M \sin(\omega t)$), seja medida. A soma das componentes real e imaginária pode ser escrita como $\chi_M = \chi_M' + i\chi_M''$.⁸

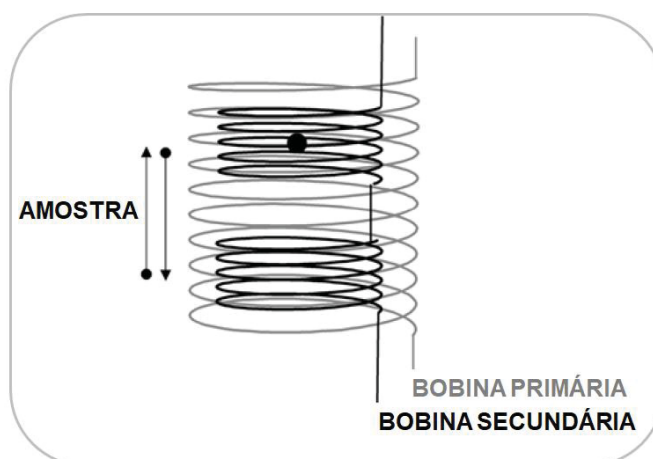


Figura 73 – Representação da configuração das bobinas primária e secundária utilizadas nas medidas de susceptibilidade AC (Adaptado de Villain *et al.*).⁸

Quando um determinado composto apresenta uma velocidade muito alta de reorientação espacial do momento magnético nas medidas de magnetização AC, este momento magnético é capaz de acompanhar a taxa de oscilação do campo oscilante externo até nas frequências mais altas. Desta forma, o composto exibe uma susceptibilidade magnética sempre em fase com o campo externo, além de uma susceptibilidade fora de fase ($\chi_M''(\omega)$) nula. Por outro lado, quando a dinâmica da magnetização da amostra é mais lenta do que a oscilação do campo externo, parte da susceptibilidade não conseguirá acompanhar o campo oscilante. Isso evidenciará uma componente fora de fase da susceptibilidade magnética cuja existência caracteriza a relaxação lenta da magnetização.⁸

5.1.2.1. Medidas de susceptibilidade AC para [DyCl₂(H₃L^{Et})₂]Cl·MeOH (10a)

As medidas de susceptibilidade AC para o complexo mononuclear [DyCl₂(H₃L^{Et})₂]Cl·MeOH (**10a**) revelaram que ele não possui relaxação lenta da magnetização sem a aplicação de um campo estático, como demonstrado a seguir na Figura 74.

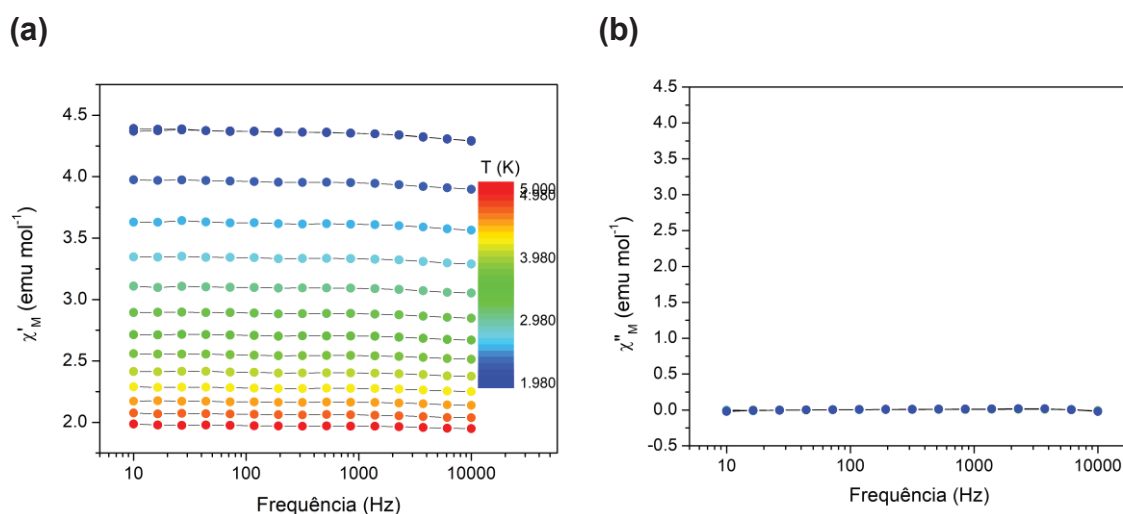


Figura 74 – O gráfico (a) correlaciona a dependência de $\chi'_M(\omega)$ com a frequência de oscilação do campo externo na faixa de temperatura entre 1,98 K (em azul) e 5,00 K (em vermelho). Em (b) é apresentada a variação do componente imaginário da susceptibilidade AC ($\chi''_M(\omega)$) como uma função da frequência, em diferentes temperaturas e na ausência de um campo estático aplicado para o produto **10a**.

Nas condições apresentadas na Figura 74, tanto a componente em fase quando a fora de fase da susceptibilidade magnética do produto **10a** mostraram-se praticamente constantes em função da frequência. Em particular, a $\chi''_M(\omega)$ sempre permaneceu próxima a zero (Figura 74b), mostrando que o momento magnético da amostra consegue acompanhar o campo oscilante em qualquer frequência, ou seja, é capaz de reorientar-se (relaxar) rapidamente sob a ação do campo oscilante externo. Para verificar o efeito da aplicação de um campo magnético estático sobre a dinâmica da magnetização em **10a**, foi realizada uma varredura da $\chi''_M(\omega)$ na temperatura de 2 K para diferentes campos estáticos aplicados, como mostrado na Figura 75. A aplicação de um campo magnético estático de intensidade baixa sobre a amostra reduz a taxa de tunelamento quântico e permite um estudo mais detalhado da dinâmica da magnetização do material.

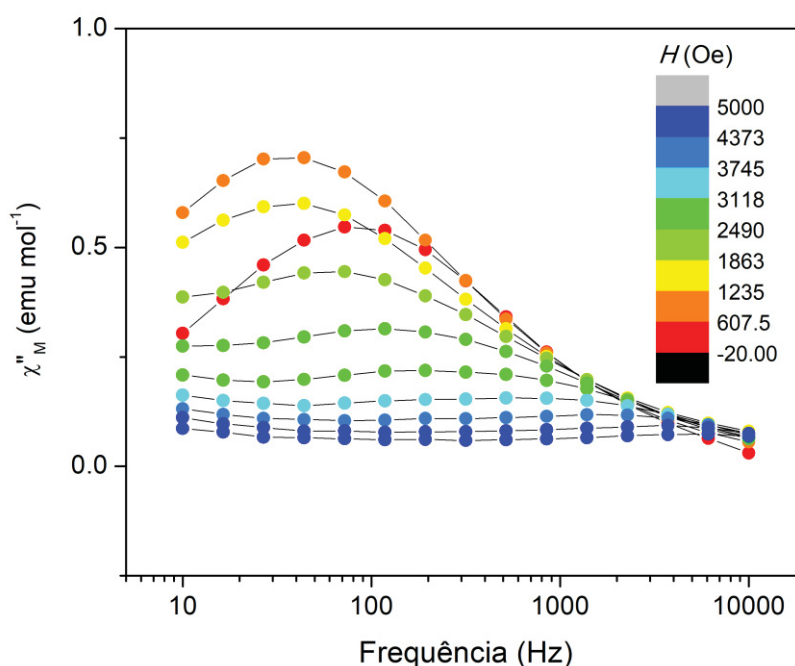


Figura 75 – Dependência da $\chi''_M(\omega)$ em função da frequência para **10a**, medida na temperatura de 2 K, na presença de diferentes campos estáticos aplicados.

De fato, a Figura 75 evidencia o surgimento de uma componente fora de fase da susceptibilidade magnética quando campos oscilantes de diferentes frequências são aplicados sobre a amostra mergulhada em um campo estático de baixa intensidade. Neste caso, o campo estático aproximadamente igual a 0,1 T (1235 Oe) gerou a resposta mais acentuada do sistema (Figura 75), sugerindo relaxação lenta da magnetização nas condições da medida. Tendo em vista este comportamento, medidas detalhadas de $\chi'_M(\omega)$ e $\chi''_M(\omega)$ foram feitas novamente com a aplicação de um campo magnético de 0,1 T, e confirmaram que nestas condições a magnetização da amostra ficou mais lenta em vista da provável supressão de processos de tunelamento quântico (Figura 76). Também nestas condições, a Figura 76 mostra claramente a existência de uma componente fora de fase da magnetização, $\chi''_M(\omega)$, diferente de zero.

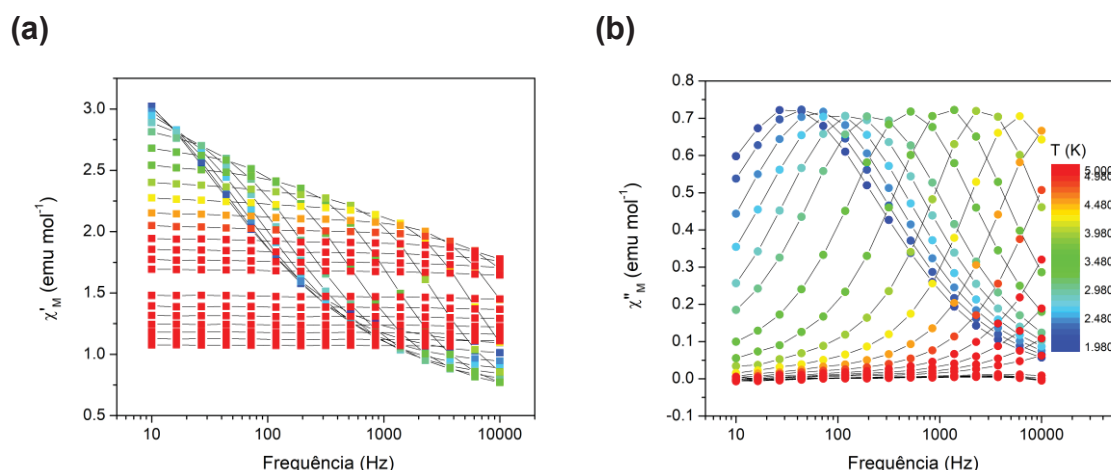


Figura 76 – Dependência da (a) $\chi_M'(\omega)$ e (b) $\chi_M''(\omega)$ em função da frequência em várias temperaturas, com campo estático aplicado de 0,1 T (1 kOe) para o produto **10a**.

É interessante observar que, na Figura 76b, os máximos das curvas de $\chi_M''(\omega)$ variam de posição em função da temperatura, ou seja, há um deslocamento do máximo de $\chi_M''(\omega)$ para frequências maiores com o aumento da temperatura. Nestas condições, a frequência de oscilação do campo externo se iguala à taxa de relaxação magnética da amostra, a qual por sua vez aumenta com o aquecimento da amostra, de acordo com um mecanismo de relaxação ativado termicamente.

Diante disso, é possível admitir que o complexo $[\text{DyCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ (**10a**) se comporta como um *Single-Ion Magnet* (SIM) na presença de um campo estático aplicado, podendo ser classificado como um *Field-induced Single-Ion Magnet*, ou magneto unimolecular induzido por campo.^{133, 134}

As curvas da Figura 76b foram ajustadas com a utilização do modelo de Debye estendido (Equação 2 do item 2.1.6), como demonstrado na Figura 77 a seguir.

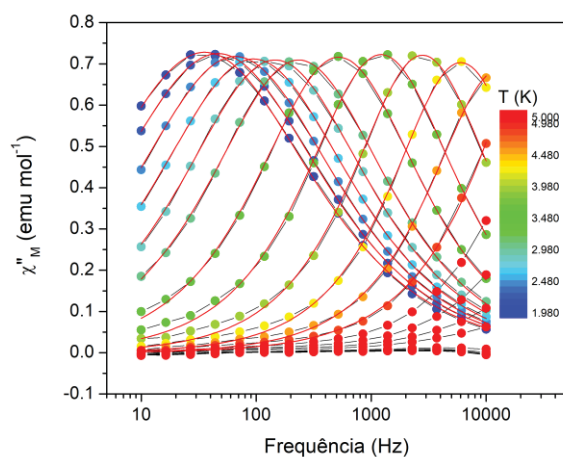


Figura 77 – Curvas ajustadas (linhas em vermelho) de dependência de $\chi_M''(\omega)$ em função da frequência em várias temperaturas, com campo estático aplicado de 0,1 T (1 kOe) para o produto **10a**.

Os tempos de relaxação magnética (τ), os quais foram utilizados como parâmetros de ajuste dos dados da Figura 77, foram então graficados contra o inverso da temperatura na Figura 78, denominada gráfico de Arrhenius. É possível observar neste gráfico que há uma diminuição dos valores de τ conforme aumenta a temperatura do sistema (como esperado), assim como existe uma dependência linear entre $\ln \tau$ e T^{-1} (K^{-1}) na região entre 0,22 e 0,28 K^{-1} . Este perfil pode ser interpretado como a resultante de dois mecanismos de relaxação diferentes: em baixas temperaturas há uma relaxação direta entre os estados magnéticos com diferentes valores de M_J ao passo que com o aumento da temperatura é ativado um mecanismo do tipo Raman.

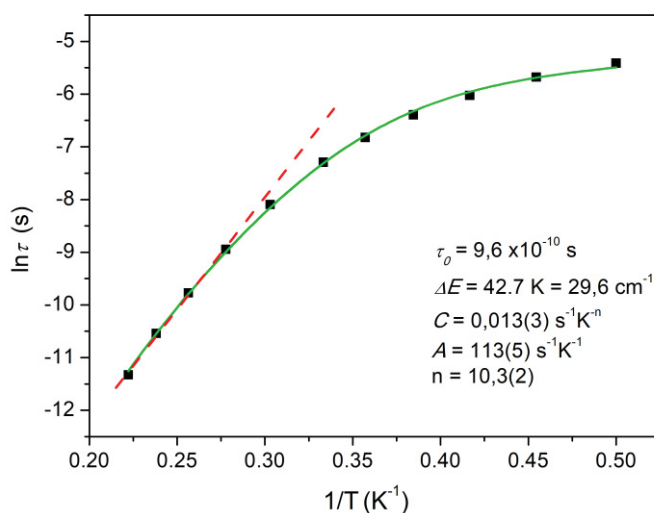


Figura 78 – Dependência do tempo de relaxação (τ) com temperatura para o produto **10a**. A linha verde e a tracejada (vermelho) representam os ajustes feitos.

Levando em conta os dois mecanismos de relaxação mencionados anteriormente, a curva da Figura 78 foi ajustada conforme a Equação **14** a seguir:

$$\frac{1}{\tau} = AT + CT^n$$

Equação 14

onde A e C são constantes e correspondem aos processos de relaxação direto e Raman, respectivamente. O resultado do ajuste utilizando a Equação **14** está representado na Figura 78 pela linha verde, juntamente com os valores utilizados das constantes A e C . Para a obtenção de uma estimativa da barreira energética para a inversão da magnetização, foi feito um ajuste da parte linear do

gráfico (linha vermelha tracejada na Figura 78) pelo uso da Equação de Arrhenius (Equação 1 da Introdução), a partir do qual foi obtido um valor de ΔE (barreira para a inversão da magnetização) igual a 29,6 cm⁻¹, com τ_0 de 9,6 x 10⁻¹⁰ s.

Este valor de ΔE para **10a** é muito próximo àquele relatado para o complexo mononuclear [Bu₄N][DyPc₂] (28 cm⁻¹) (Figura 67), cujo número de coordenação também é igual a oito.¹²⁶ Este resultado sugere que a disposição espacial dos ligantes em torno do centro metálico (Figura 54) em **10a** promove repulsões expressivas entre as nuvens de densidade eletrônica do íon Dy^{III} e dos ligantes, diminuindo a anisotropia magnética do complexo e aumentando a taxa de relaxação da magnetização. É possível que as medidas magnéticas de um análogo de **10a** com érbio(III), por exemplo, que difere do disprósio(III) pelo fato de apresentar uma distribuição de carga eletrônica do tipo prolato, possam levar a um resultado mais expressivo em termos de dinâmica lenta de relaxação magnética.

O valor de τ_0 obtido para **10a** (9,6 x 10⁻¹⁰ s) é por sua vez menor em comparação ao do complexo [Bu₄N][DyPc₂] (6,25 x 10⁻⁶ s), o que significa que **10a** relaxa mais lentamente e isto pode estar associado aos mecanismos de relaxação que contribuem para que τ_0 varie de um complexo para outro.¹²⁶

5.1.2.2. Medidas de susceptibilidade magnética AC para [Dy₂Cl₂(μ-H₂L^{Et})₂(H₃L^{Et})₂]Cl₂·MeOH (**10b**)

O comportamento dinâmico da magnetização do composto binuclear [Dy₂Cl₂(μ-H₂L^{Et})₂(H₃L^{Et})₂]Cl₂·MeOH (**10b**) foi avaliado na ausência de campo estático (Figura 79) e foi possível verificar que, diferentemente de **10a**, o produto **10b** apresenta $\chi_M''(\omega)$ não-nula, mesmo na ausência de um campo estático, caracterizando o seu comportamento como o de um *Single-Molecule Magnet* (SMM). Esta componente fora de fase da susceptibilidade magnética também apresentou uma dependência da temperatura (Figura 79), sugerindo a presença de máximos de $\chi_M''(\omega)$ para frequências acima das disponíveis no instrumento utilizado. Isso indica que a relaxação de **10b** é mais lenta que **10a**, mas não é lenta o bastante para que os tempos de relaxação possam ser medidos em função da temperatura na ausência de um campo estático aplicado.

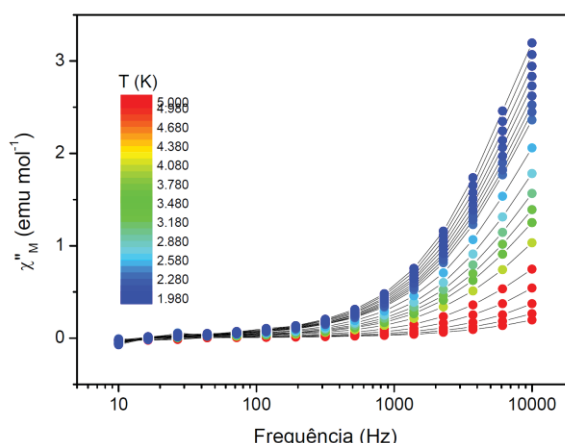


Figura 79 – Dependência de $\chi_M''(\omega)$ em função da frequência em várias temperaturas, na ausência de um campo estático, para o complexo $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (**10b**).

Após a aplicação de um campo magnético estático de 0,15 T, foi possível observar a presença de dois conjuntos de máximos distintos nas curvas de $\chi_M''(\omega)$ (Figura 80), os quais podem estar associados a diferentes velocidades de relaxação dos dois centros de Dy^{III} no complexo. Isso poderia ser explicado considerando-se, por exemplo, a possibilidade de perda do solvente de cristalização de uma parte do sólido durante a preparação da amostra, permitindo a coexistência de dois produtos distintos no *bulk*. Outra explicação é a possibilidade da presença de microcristais do produto que não foram completamente pulverizados durante o preparo de amostra e que podem estar se orientando de formas distintas, durante a medida, em relação à orientação do campo magnético externo.

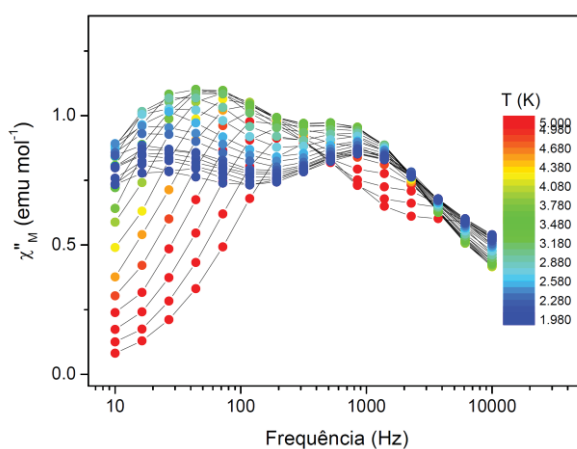


Figura 80 – Dependência da $\chi_M''(\omega)$ em função da frequência em várias temperaturas, com campo estático aplicado de 0,15 T (1,5 kOe) para o produto **10b**.

O ajuste destas curvas foi realizado utilizando uma função de Debye estendida (equações abaixo), as quais descrevem os processos de relaxação observados no produto **10b**.

$$\chi_M''(\omega) = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3$$

Equação 15

$$\chi_M''(\omega) = \sum_{i=1,3} \frac{(\chi_T - \chi_S)_i [(\omega\tau_i)^{1-\alpha_i} \cos(\alpha_i\pi/2)]}{[1 + 2(\omega\tau_i)^{1-\alpha_i} \sin(\alpha_i\pi/2) + (\omega\tau_i)^{2-2\alpha_i}]}$$

Equação 16

Nestas equações, as contribuições χ_1 e χ_2 referem-se às relaxações da magnetização dos dois íons de Dy^{III} presentes na estrutura do complexo binuclear, ao passo que χ_3 foi adicionada para melhorar o ajuste, pois o terceiro processo estava fora da janela de frequências utilizadas. Desta forma, foram obtidos dois gráficos de $\ln \tau$ versus T^{-1} (K⁻¹), representados na Figura 81. Os dois processos foram ajustados separadamente, e ambos exibiram uma curvatura na dependência do inverso da temperatura, indicando a ausência de um mecanismo puro de relaxação ativada termicamente (Figura 81).

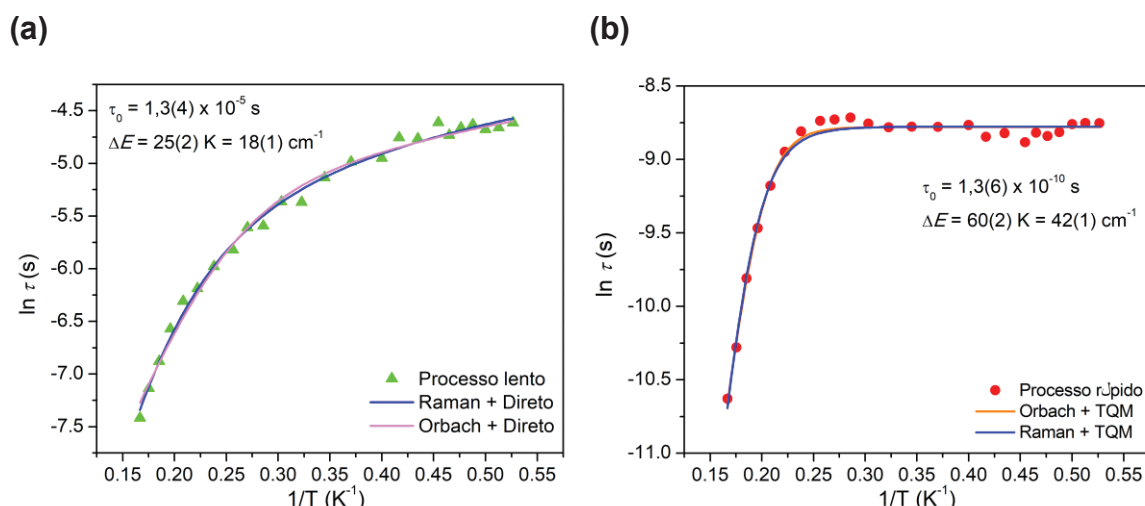
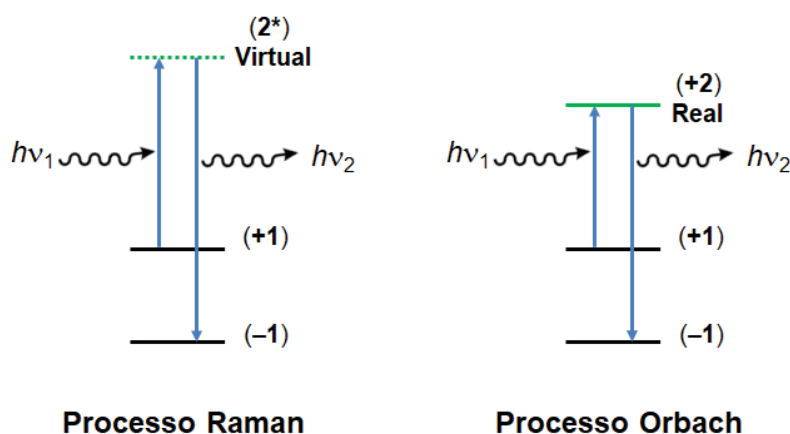


Figura 81 – Gráficos da dependência do tempo de relaxação magnética (τ) em função do inverso da temperatura, para os dois processos de relaxação da magnetização exibidos por **10b**, juntamente com as curvas de ajuste nos processos (a) lento e (b) rápido.

A partir dos gráficos de Arrhenius foi possível verificar que um dos processos de relaxação é mais rápido. No caso do processo mais lento (maior valor

de τ_0) representado na Figura 81a, o ajuste foi realizado utilizando dois modelos que levam em consideração dois mecanismos de relaxação *spin*-rede distintos, denominados processos Raman e Orbach. Estes processos, por sua vez, envolvem transições promovidas por fônons entre o estado fundamental e os estados excitados. Como pode ser visto no Esquema 8, em ambos os casos a diferença de energia entre um fônon absorvido e um fônon emitido é igual à energia de separação entre os níveis dos diferentes estados M_J .¹³



Esquema 8 – Representações dos processos Raman (à esquerda) e Orbach (à direita). Nestes diagramas, os símbolos (+1) e (-1) são referentes às componentes M_J do estado fundamental desdobradas devido ao efeito Zeeman, enquanto (+2) e (2*) simbolizam os estados excitados real e virtual, respectivamente (Adaptada de Chandrasekhar, *et al.*).¹³

A diferença entre estes dois processos está na natureza do estado excitado envolvido na relaxação, ou seja, enquanto no processo Orbach a energia do fônon corresponde à separação de energia entre estados eletrônicos reais, no processo Raman a absorção e reemissão de fônons envolve níveis de energia virtuais (Esquema 8).^{13, 19}

No conjunto de gráficos da Figura 81a, percebe-se que os dois ajustes (linhas em rosa e azul) reproduzem bem os dados experimentais. Isto significa que este procedimento não permitiu descartar com certeza um dos dois modelos. No entanto, o valor do expoente n (Equação 14) obtido para o processo Raman (igual a 5,3) foi diferente do esperado teoricamente para um dubleto de Kramers ($n = 9$). Diante disso, o mecanismo de relaxação mais provável parece ser o Orbach, envolvendo a superação de uma barreira energética de 18 cm^{-1} .

Por outro lado, o processo mais rápido, representado na Figura 81b, exibiu uma região clara de não-dependência do tempo de relaxação com a temperatura,

o que indica a presença de um mecanismo de relaxação por tunelamento quântico (TQ). Esse fenômeno é muito raro de ser evidenciado em uma medida realizada com campo estático aplicado, e isso pode ter ocorrido devido ao acoplamento entre os dois íons Dy^{III} no arcabouço binuclear. Assim como no processo lento, a curva foi ajustada a partir dos modelos de Raman, que indicou um valor de n igual a 11,3, ou seja, de acordo com o valor teórico, e Orbach, que revelou τ_0 igual a $1,3 \times 10^{-10}$ s e uma barreira de 42 cm^{-1} .

Na literatura, o complexo binuclear $[\text{Dy}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{tch})_2(\text{MeCN})_2]$ (“**Dy₂H₂tch**”, onde H₃tch é o *cis,cis*-1,3,5-tri-hidroxíciclo-hexano), cuja estrutura foi apresentada na Figura 58 (Capítulo 4), apresentou ΔE igual a $86,2 \text{ cm}^{-1}$, superior ao obtido para o produto **10b**. Esta diferença pode estar associada ao fenômeno de tunelamento quântico da magnetização observado em **10b**, que não foi evidenciado no “**Dy₂H₂tch**”.¹¹³

5.2. ESTUDOS DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS COMPLEXOS *trans*- $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5]$ *trans*- $[\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$ (6) E $[\text{DyCl}_3(\text{dme})]$ (7)

5.2.1. Propriedades Magnéticas em Campo Estático (DC)

O valor de $\chi_M T$ medido à temperatura ambiente (300 K) para o produto **6** é igual a $27,7 \text{ emu K mol}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 82. Este valor está de acordo com o calculado a partir da Equação 9 ($28,34 \text{ emu K mol}^{-1}$) para dois íons Dy^{III} isolados magneticamente. A diminuição do produto $\chi_M T$ com o abaixamento da temperatura observado em temperaturas altas (já a partir de 300 K; comparar com o produto **10a** na Figura 71) sugere uma interação do tipo antiferromagnética (intermolecular) entre os dois íons de disprósio(III), possivelmente relacionada ao fato de que a menor distância Dy...Dy medida na cela unitária de **6** é igual a $7,769 \text{ Å}$. Em comparação com o análogo isoestrutural com gadolínio(III) (produto **3**), em que as distâncias Gd...Gd ($7,788 \text{ Å}$) são capazes de gerar uma forte interação dipolar entre estes íons, como evidenciado pelo perfil alargado dos espectros de RPE apresentados anteriormente, é possível que de fato ocorra, no produto **6**, algum tipo de interação magnética entre os centros de Dy^{III}.

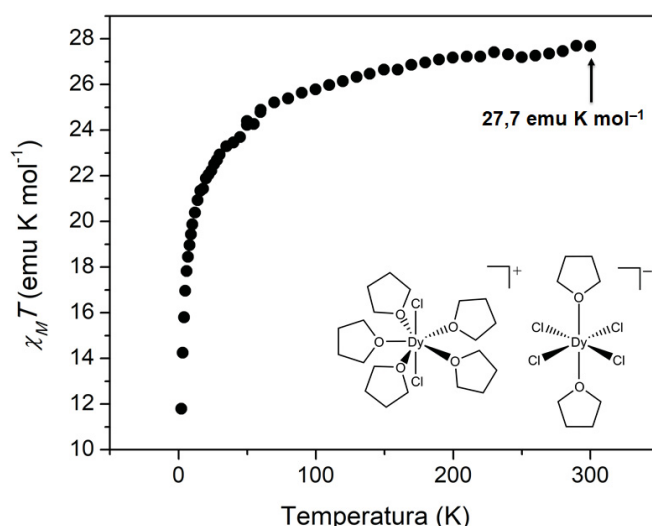


Figura 82 – Dependência do valor do produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) com a temperatura para o produto **6**.

No caso do produto **7**, [DyCl₃(dme)₂], o gráfico de $\chi_M T$ versus T (Figura 83) exibiu um perfil semelhante ao obtido para o produto **6**, em que o valor de $\chi_M T$ medido à temperatura ambiente (13,7 emu K mol⁻¹) está de acordo com o calculado para um centro de disprósio(III) (14,17 emu K mol⁻¹). O fato de que a diminuição dos valores $\chi_M T$ é pequena até aproximadamente 10 K (Figura 83), seguida por queda mais acentuada até a temperatura de 2 K (8,14 emu K mol⁻¹), sugere um efeito de campo cristalino sobre a degenerescência dos níveis Stark, como observado para **10a**.^{135, 136}

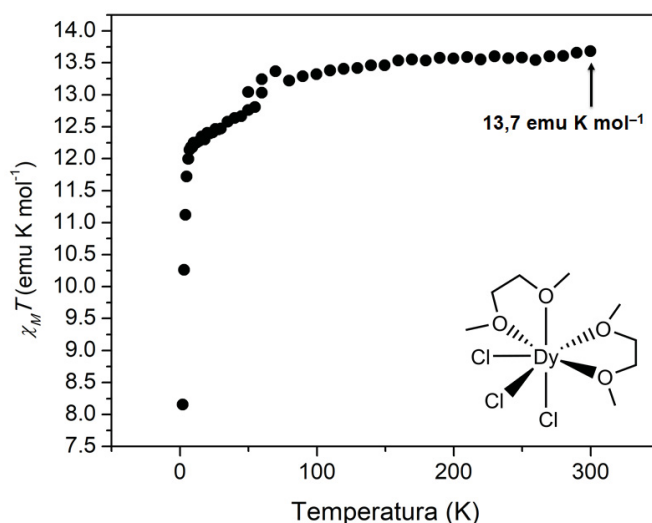


Figura 83 – Dependência do valor do produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) com a temperatura para o produto **7**.

5.2.2. Propriedades Magnéticas em Campo Oscilante (AC)

Nas medidas das componentes em fase ($\chi_M'(\omega)$) e fora de fase ($\chi_M''(\omega)$) da susceptibilidade magnética para o produto **6** (Figura 84a), não foi possível detectar evidências de relaxação lenta da magnetização nem na presença (Figura 84b) nem na ausência de um campo externo de 1 kOe (Figura 84c). Diante disso, pode-se afirmar que o complexo *trans*-[DyCl₂(thf)₅]*trans*-[DyCl₄(thf)₂] (**6**) não se comporta como um SMM nem como um *Field-induced* SMM.

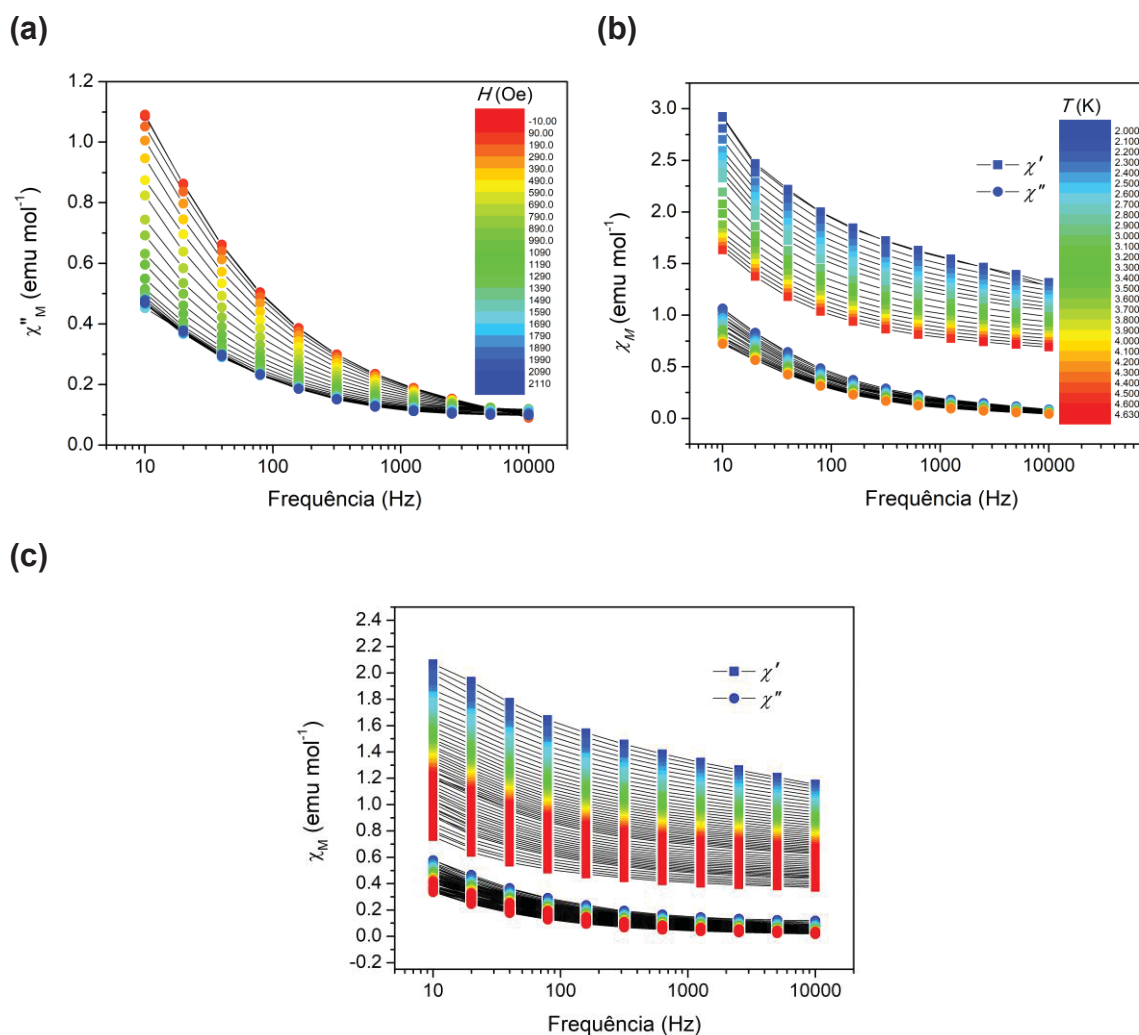


Figura 84 – (a) Dependência da $\chi_M''(\omega)$ em função da frequência para **6**, na presença de diferentes campos estáticos aplicados. Em (b) a dependência de $\chi_M(\omega)$ versus frequência em diferentes temperaturas e em (c) a variação de $\chi_M'(\omega)$ e $\chi_M''(\omega)$ na presença de um campo estático de 1 kOe.

Os resultados da análise estrutural do produto **6**, descritos na seção 3.2.1.4 desta tese, sugeriam um bom potencial deste composto para o comportamento de

magneto de uma molécula, em vista da simetria claramente axial dos dois íons de disprósio(III) componentes do complexo. Apesar disso, é possível que os resultados das medidas magnéticas da Figura 84 estejam relacionados com a facilidade com que o produto **6** perde parte das moléculas de thf coordenadas ao Dy^{III} alguns dias após o seu isolamento da mistura reacional, possivelmente levando a um complexo de menor simetria que não apresente relaxação lenta da magnetização.¹³⁷ Esta perda de pelo menos um dos ligantes thf ficou evidenciada nos resultados de análise elementar, pois os teores (m/m) calculados para C₂₈H₅₆Cl₆O₇Dy₂ são 32,3 (carbono) e 5,41 % (hidrogênio), enquanto os valores encontrados foram 30,2 (carbono) e 5,85 % (hidrogênio). Considerando a perda de uma molécula de thf, que levaria à formulação C₂₄H₄₈Cl₆O₆Dy₂, os teores calculados de C, 29,7 e H, 4,99 %, são muito próximos dos experimentais.

Por outro lado, o produto **7** apresentou a propriedade de *Field-induced Single-Ion Magnet*, e este comportamento foi verificado inicialmente a partir dos experimentos conduzidos na presença de um campo magnético externo de 1 kOe (Figura 85). Nestes gráficos também se observa a presença de dois conjuntos de picos de χ_M'' em função da frequência do campo oscilante. A origem destes dois conjuntos ainda precisa ser racionalizada, mas também pode ter relação com mudanças estruturais sofridas pela amostra durante o preparo em *glove-box*.

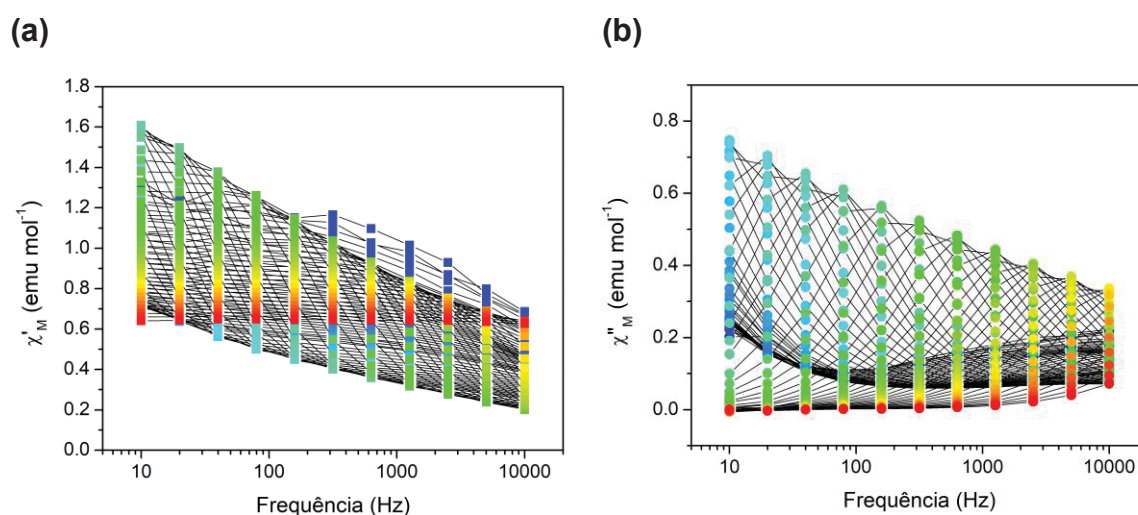


Figura 85 – Dependência das componentes (a) $\chi_M'(\omega)$ e (b) $\chi_M''(\omega)$ em função da frequência para **7**, na presença de um campo de 1 kOe.

Uma ampliação dos resultados na faixa de temperaturas mais baixas (entre 1,9 e 6,0 K) em relação ao gráfico da Figura 85b evidencia melhor estes dois

conjuntos de picos, inclusive o observado na região de frequências mais altas (Figura 86), que pode ser atribuído a um processo de relaxação muito rápido.

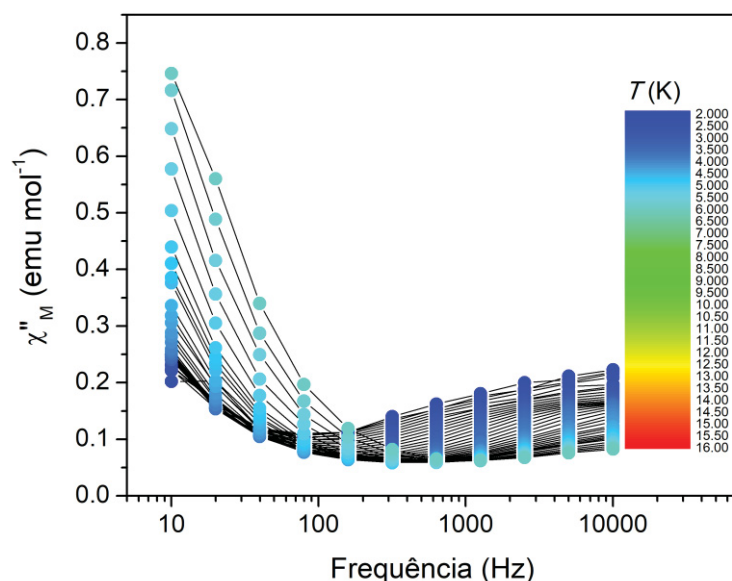


Figura 86 – Dependência da componente fora de fase da susceptibilidade magnética molar ($\chi_M''(\omega)$) com a frequência do campo oscilante na faixa de temperatura entre 1,9 e 6,0 K para o produto **7**.

Para estes dois conjuntos de picos de $\chi_M''T$ foram construídos gráficos de Arrhenius para a obtenção dos tempos de relaxação (Figura 87). No gráfico da Figura 87a, que se refere ao conjunto de picos relativos às frequências mais altas, é observado um comportamento linear acima de 3,7 K ($0,27 \text{ K}^{-1}$ no gráfico) que sugere relaxação ativada termicamente. Porém, na região entre 1,9 – 3,7 K há um comportamento atípico, em que se observa a diminuição do tempo de relaxação nas temperaturas mais baixas. Este fenômeno pode estar relacionado com o efeito *Phonon Bottleneck*, que ocorre na ausência de vibrações na rede cristalina suficientes para ativar a relaxação magnética em temperaturas baixas.^{138, 139} A partir do gráfico da Figura 87a foram obtidos os valores de τ_0 ($5,2 \times 10^{-11} \text{ s}$) e de ΔE (51,8 K ou $36,0 \text{ cm}^{-1}$) para o processo de relaxação representado pelo conjunto de picos ajustados.

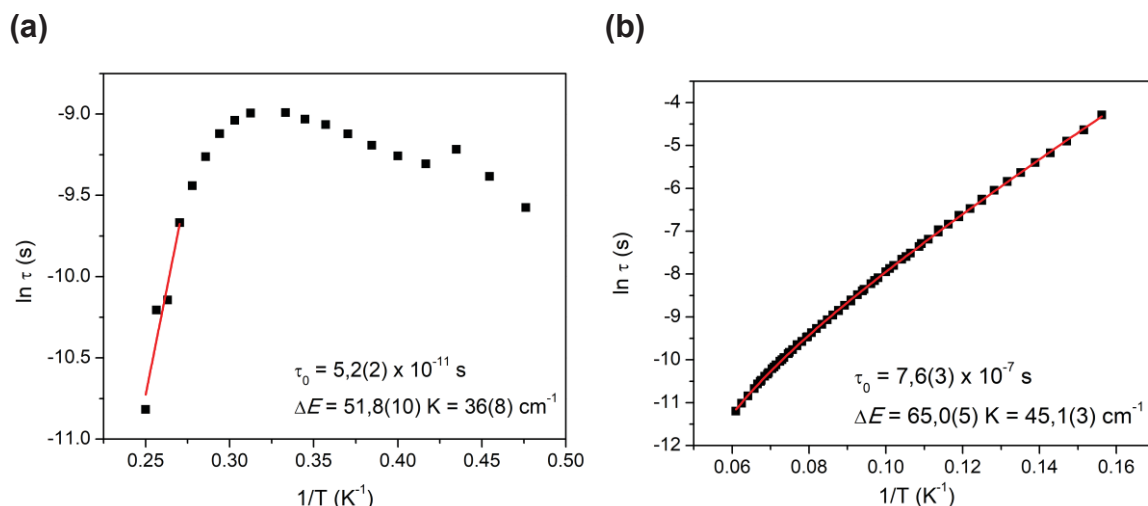


Figura 87 – Gráficos da dependência do tempo de relaxação magnética (τ) em função do inverso da temperatura, para os dois processos de relaxação lenta da magnetização exibidos para **7**. As linhas vermelhas representam os resultados dos ajustes dos dados experimentais.

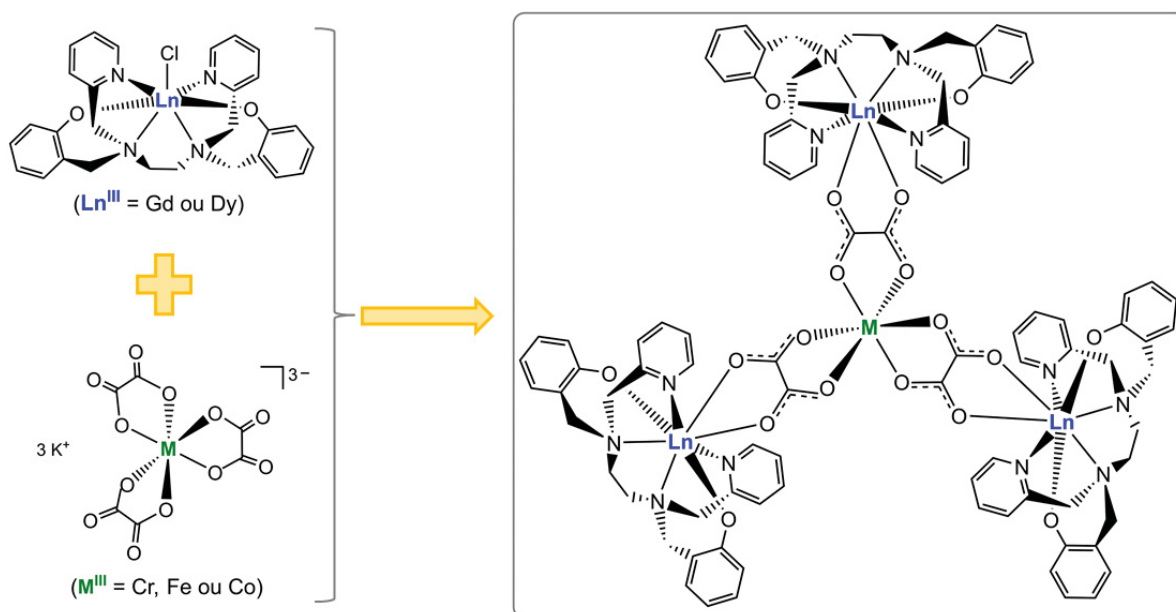
O gráfico de Arrhenius $\ln \tau$ versus T^{-1} da Figura 87b refere-se ao segundo conjunto de picos (processo de relaxação mais lento), os quais foram ajustados pelo modelo de Debye estendido levando em consideração os dois mecanismos de relaxação magnética, Orbach e Raman, discutidos anteriormente. O valor de τ_0 obtido foi de $7,6 \times 10^{-7}$ s e ΔE foi igual a $45,1$ cm^{-1} ($65,0$ K). Estes valores estão de acordo com medidas realizadas para outros complexos de disprósio(III) com número de coordenação igual a sete relatados na literatura, como é o caso do $[Dy(Hthd)_3(4-pyNO)]$ (Hthd = 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona), que apresentou ΔE igual a $38,8$ cm^{-1} ($55,8$ K).¹⁴⁰

Apesar dos produtos **6** e **7** não apresentarem propriedades magnéticas excepcionais, resultados de medidas magnéticas para estes dois complexos, os quais são conhecidos há muito tempo, nunca haviam sido reportados. Neste sentido, além do desenvolvimento de uma rota sintética de fácil obtenção destes compostos, as medidas magnéticas vêm como uma contribuição adicional nos estudos destes sistemas tão ricos dos pontos de vista estrutural e eletrônico.

CAPÍTULO 6. TENTATIVAS DE PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS HETEROMETÁLICOS 3d-4f A PARTIR DOS BLOCOS CONSTRUTORES [Ln(bbpen)Cl] e K₃[M(ox)₃]

No capítulo 4 foram apresentadas e discutidas diversas tentativas de obtenção de complexos heterometálicos envolvendo ferro(III) e gadolínio(III) em que o íon lantanídeo ocuparia a posição central na estrutura do tipo *star-shaped*. Outra abordagem sintética, explorada no presente capítulo, envolveu a tentativa de preparação de complexos heterometálicos nos quais o átomo central no *core* seria um metal do bloco *d* (Cr^{III}, Fe^{III} ou Co^{III}) e na periferia estariam posicionados íons Ln^{III}, como representado no Esquema 9.

Diferentemente dos sistemas que foram estudados anteriormente, em que o *core* consistia de um cátion metálico trivalente coordenado a dois alcóxidos tripédicos, nos sistemas explorados neste capítulo (Esquema 9) a unidade central é um complexo aniônico do tipo tris-quelato, [M(ox)₃]³⁻ (ox = C₂O₄²⁻). Estes complexos foram escolhidos como blocos construtores porque já possuem metodologia de síntese bem consolidada na literatura, além de apresentarem seis átomos de oxigênio disponíveis que, em princípio, poderiam formar ligações em ponte com íons lantanídeos(III).



Esquema 9 – Representação da reação proposta entre as unidades [Ln(bbpen)Cl] e K₃[M(ox)₃] (estruturas à esquerda) para a obtenção de um complexo do tipo “[M(μ-ox)₃{Ln(bbpen)}₃]” (estrutura à direita).

Para ocupar as posições periféricas da estrutura foram selecionados complexos mononucleares do tipo [Ln(bbpen)Cl] (Ln^{III} = Gd ou Dy) contendo o pré-ligante H₂bbpen (*N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)etileno-diamina) na sua forma duplamente desprotonada (Figura 88), pois neles o íon lantanídeo encontra-se estabilizado pela presença dos seis átomos doadores do quelante. Além disso, o ligante cloreto terminal poderia ser deslocado da esfera de coordenação do metal por reação com os cátions K⁺ presentes como contra-íons nos complexos K₃[M(ox)₃]. Desta maneira, a formação de KCl poderia atuar como força motriz para o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do produto desejado.

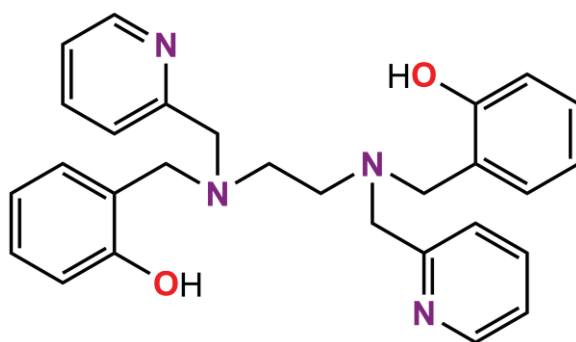


Figura 88 – Representação da estrutura do pré-ligante *N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)etilenodiamina (H₂bbpen).

Tanto na literatura quanto no nosso grupo de pesquisa, a síntese de complexos de lantanídeos contendo este pré-ligante já está bem estabelecida, como é o caso da série [Ln(bbpen)(NO₃)] (Ln^{III} = Dy - Lu) relatada por Setyawati *et.al.*,¹⁴¹ e do composto [Tb(bbpen)(NO₃)] que foi sintetizado em nosso grupo pela então aluna de mestrado Thaiane Gregório.¹⁴² No entanto, o emprego destes complexos com nitrato coordenado como blocos construtores dos sistemas planejados no presente trabalho esbarrou na dificuldade inicial de deslocamento, em meio orgânico, do ânion NO₃⁻ quelado ao lantanídeo.

Como mencionado anteriormente, os complexos [Ln(bbpen)Cl] poderiam ser uma alternativa sintética mais promissora, devido à maior facilidade potencial de remoção do haleto em meio orgânico. No nosso grupo, estes complexos já foram preparados com os íons térbio(III) e európio(III) para estudos de comportamento magnético e de propriedades ópticas. O complexo [Tb(bbpen)Cl] foi sintetizado inicialmente no nosso laboratório pelo doutorando Pasquale Totaro (*Università degli Studi di Firenze* - UNIFI, Itália) para ser utilizado na preparação do complexo

heterometálico “[Tb₃Cr(L^R)₂(dpm)₆]”, análogo aos sistemas discutidos no capítulo 4. Porém, devido à solubilidade limitada dos reagentes em meio não-prótico, a reação para a formação do produto tetranuclear não ocorreu de forma satisfatória.¹⁴³

Por outro lado, na literatura são encontrados complexos heterometálicos 3d-4f tetranucleares de fórmula geral [M(μ-dto)₃{Dy(HBpz₃)₂}₃]·4CH₃CN·2CH₂Cl₂ (dto²⁻ = ânion ditiooxalato; HBpz⁻ = hidrottris(pirazolil)borato; M = Fe^{III} ou Co^{III}; (Figura 89), os quais apresentam relaxação lenta da magnetização na presença de um campo magnético externo aplicado. Nestes arcabouços do tipo *star-shaped*, a unidade central é composta por um complexo do tipo tris-quelato [M(dto)₃]³⁻, a qual está conectada com as unidades periféricas [Dy(HBpz₃)₂]⁺ por ânions ditiooxalato. Os íons Dy^{III} nestes complexos assumem uma geometria antiprismática quadrada, enquanto os metais do bloco *d* apresentam uma geometria octaédrica.²⁹

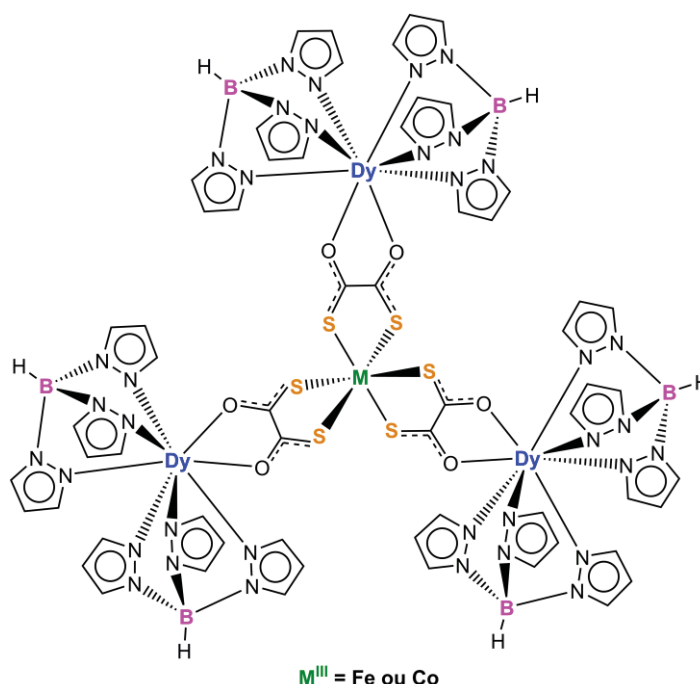


Figura 89 – Representação da estrutura do complexo [M(μ-dto)₃{Dy(HBpz₃)₂}₃].²⁹

A unidade catiônica [Dy(HBpz₃)₂]⁺ foi empregada também, pelo mesmo grupo de pesquisa que relatou a síntese dos complexos tetranucleares da Figura 89, na obtenção o complexo binuclear [{Dy(HBpz₃)₂}₂(μ-ox)]·4CH₃CN·2CH₂Cl₂ (Figura 90), o qual contém o ânion oxalato (ox²⁻) atuando como ponte entre os dois íons Dy^{III}. A partir das medidas de susceptibilidade em campo estático (DC) para este dímero, foi possível verificar a presença de uma interação do tipo ferromagnética entre os centros metálicos.¹⁴⁴ Outros exemplos de complexos

polinucleares de lantanídeo(III) conectados por pontes oxalato e que foram preparados a partir de reações *one-pot via* auto-montagem e, em alguns casos, em condições hidrotérmicas, são encontrados na literatura.^{145, 146} Estes complexos, tais como o polímero de coordenação $[\{Dy(OH_2)_3\}(\mu-ox)_3]_n$, também apresentam relaxação lenta da magnetização ou interações de troca ferromagnéticas fracas.¹⁴⁵

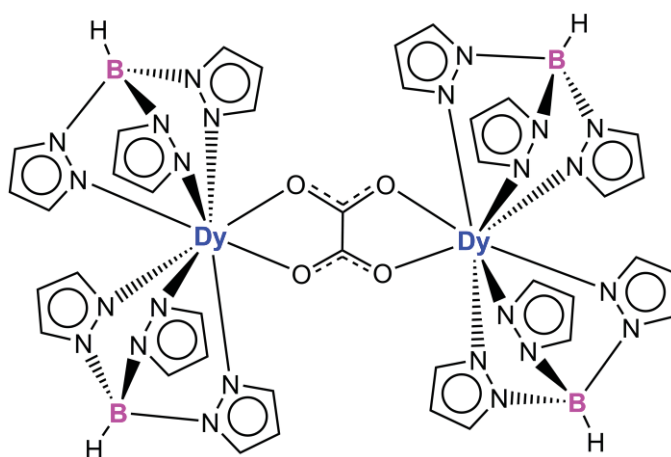
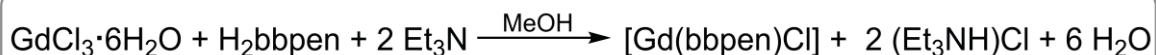


Figura 90 – Representação da estrutura do dímero $[\{Dy(HBpz_3)_2\}_2(\mu-ox)]$.¹⁴⁶

Diante disso, neste capítulo serão exploradas tentativas de preparação de um complexo heterometálico do tipo “ $[M^{III}(\mu-ox)_3\{Ln(bbpen)_3\}]$ ” (Ln^{III} = Gd ou Dy; M^{III} = Cr, Fe ou Co) *via* síntese modular. Devido à boa estabilidade dos reagentes, as reações entre as espécies $[Ln(bbpen)Cl]$ e $K_3[M(ox)_3]$ foram todas conduzidas ao ar, como descritas a seguir.

6.1. EXPERIMENTAL - SÍNTESE DOS MATERIAIS DE PARTIDA

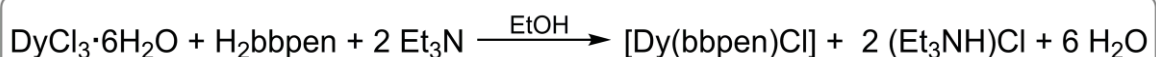
Nesta seção serão descritas as sínteses dos materiais de partida utilizados como blocos construtores nas tentativas de preparação de complexos heterometálicos. Apesar dos complexos $[Dy(bbpen)Cl]$ e $K_3[M(ox)_3]$ (M = Fe^{III}, Cr^{III} e Co^{III}) já estarem reportados na literatura, eles nunca haviam sido preparados anteriormente em nosso grupo de pesquisa. Desta forma, considerou-se interessante o relato da síntese destes complexos a partir dos procedimentos adaptados da literatura com o objetivo de facilitar trabalhos futuros no grupo. Já a síntese do pré-ligante H₂bbpen, que também segue um procedimento descrito na literatura,⁵⁴ é bem conhecida no nosso grupo de pesquisa.

6.1.1. Preparação do complexo [Gd(bbpen)Cl] (produto 15)

Em um balão de Schlenk foi preparada uma solução incolor a partir de 0,200 g (0,538 mmol) de GdCl₃·H₂O em 15,0 mL de metanol. Sobre esta solução foi adicionado 0,240 g (0,528 mmol) do pré-ligante H₂bbpen, levando à formação de uma solução levemente amarelada após 15 min em agitação magnética à temperatura ambiente. Após duas horas, foram adicionados à mistura reacional 149 µL (1,08 mmol) de trietilamina (Et₃N), o que promoveu a precipitação de um sólido branco após 10 min. Este sólido foi isolado por filtração, lavado três vezes com éter etílico (volume total de 15,0 mL) e seco sob vácuo (massa total obtida: 0,313 g, rendimento de 86,4 % com base na formulação [Gd(bbpen)Cl]). A partir da difusão de vapor de 30,0 mL de éter etílico no volume total do líquido-mãe, foi possível obter cristais incolores (13,4 mg, produto **15**), que foram separados por filtração.

Recristalização: A massa de 0,101 g (0,156 mmol) do produto **15** foi solubilizada em 12,0 mL de metanol. Em seguida, esta solução foi submetida à difusão de vapor a partir de 24,0 mL de éter etílico. Após sete dias, cristais incolores na forma de blocos foram isolados por filtração e secos ao ar (0,0860 g, rendimento de recristalização 85,1 %). Análise elementar: teores calculados para C₂₈H₂₈ClGdN₄O₄: C, 52,1; H, 4,37 e N, 8,68 %. Encontrados: C, 52,0; H, 4,41 e N, 8,57 %.

Testes de solubilidade do produto 15: solúvel em metanol e dimetilsulfóxido; insolúvel em *glyme*, hexano, tolueno, clorofórmio e acetonitrila.

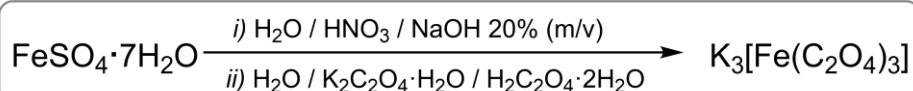
6.1.2. Preparação do complexo [Dy(bbpen)Cl] – procedimento adaptado de Tong *et al.*⁵⁸ (produto 16)

Em um balão de Schlenk foi preparada uma solução contendo 0,100 g (0,265 mmol) de DyCl₃·6H₂O em 14,0 mL de EtOH. Sobre esta solução foi

adicionado 0,120 g (0,264 mmol) do pré-ligante H₂bbpen e a mistura foi mantida sob agitação magnética à T.A. durante 30 min, levando à formação de uma solução levemente amarelada. Em seguida, foram adicionados 74,0 µL (0,530 mmol) de Et₃N, o que levou à formação de uma suspensão branca após 5 min. Esta, por sua vez, foi filtrada após 15 min e o sólido branco obtido foi lavado três vezes com 5,0 mL de éter etílico e seco ao ar durante dois dias (0,157 g, 91,3 % de rendimento com base na formulação [Dy(bbpen)Cl]). Solubilidade similar à do produto **15**.

IV–TF em óleo mineral (bandas principais): 1594 (F), 1568 (m), 1481 (F), 1459 (F, $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$), 1290 (F, $\nu(\text{CO})$), 762 (F), 724 (m) e 600 cm⁻¹.⁹⁴

6.1.3. Preparação do complexo K₃[Fe(ox)₃] – procedimento adaptado de Hussain *et al.*¹⁴⁷ – Esquema 10

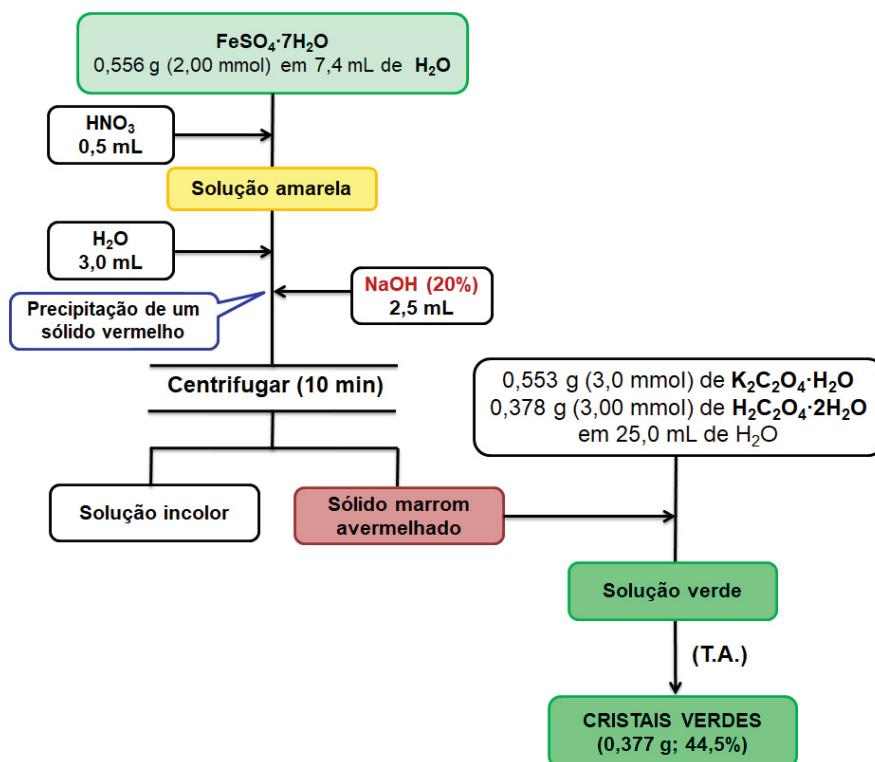


Uma solução verde clara preparada a partir de 0,556 g (2,00 mmol) de FeSO₄·7H₂O em 7,4 mL de H₂O deionizada recebeu lentamente 0,5 mL de HNO_{3(aq)} concentrado e foi aquecida a 70 °C durante 5 min, tornando-se dourada. Sobre esta solução foram adicionados 3,0 mL de H₂O, seguidos de 2,5 mL (gota-a-gota) de uma solução de NaOH 20% (m/v). Isso promoveu a formação de uma suspensão marrom-avermelhada, que foi centrifugada por 10 min a 10000 rpm. O sólido obtido foi adicionado, em pequenas porções, a uma solução incolor contendo 0,553 g (3,00 mmol) de K₂C₂O₄·H₂O e 0,378 g (3,00 mmol) de H₂C₂O₄·2H₂O em 25,0 mL de H₂O. Esta adição foi feita com agitação magnética à T.A. Após aquecimento na temperatura de refluxo durante 15 min, a solução tornou-se verde; ela foi então resfriada e mantida em um frasco de vidro aberto ao ar para evaporação lenta. Após cinco dias, houve a formação de cristais esverdeados em forma de blocos, que foram lavados com H₂O e secos (0,377 g, 44,5 % de rendimento com base na formulação K₃[Fe(C₂O₄)₃]).

Teste de solubilidade: solúvel apenas em H₂O e insolúvel em MeOH, PrⁱOH, thf, glyme, tolueno, hexano, dmso, MeCN e nas misturas H₂O/dmso, H₂O/MeCN e H₂O/MeOH.

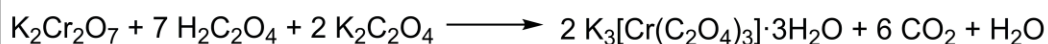
DRX de monocristal: os parâmetros de cela obtidos a partir dos cristais do produto **17** estão de acordo com os valores relatados na literatura para o complexo mononuclear K₃[Fe(C₂O₄)₃].¹⁴⁷

IV–TF em KBr: 1714 (m, ν(CO)), 1680 (F, ν_s(CO)), 1390 (F, ν_s(CO) + ν(CC)), 1265, 1248 e 891 (f, ν_s(CO) + ν(O–C=O)), 804 e 781 (f, ν(O–C=O) + ν(Fe–O)), 534 (f, ν(Fe–O) + ν(CC)) e 479 cm⁻¹ (def. anel + δ(O–C=O)).⁹⁴



Esquema 10 – Fluxograma para a preparação do complexo K₃[Fe(ox)₃].

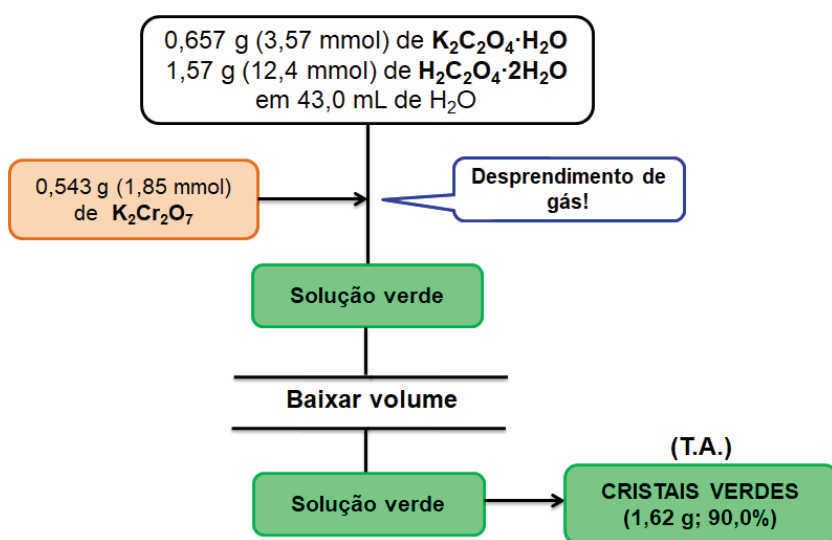
6.1.4. Preparação do complexo K₃[Cr(ox)₃]·3H₂O – metodologia adaptada de Baylar & Jones¹⁴⁸ – Esquema 11



Em um béquer de 100 mL foram solubilizados 1,57 g (12,4 mmol) de H₂C₂O₄·2H₂O e 0,657 g (3,57 mmol) de K₂C₂O₄·H₂O em 43,0 mL de H₂O. Sobre esta solução em agitação magnética à temperatura ambiente, 0,543 g (1,85 mmol) de K₂Cr₂O₇ foi adicionado em pequenas porções. Durante a adição observou-se o desprendimento de gás da mistura de reação, a qual se tornou verde escura ao

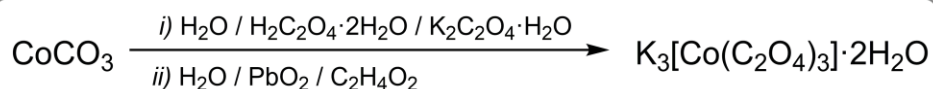
término da transferência. Em seguida, sob aquecimento na temperatura de 90 °C, o volume da mistura de reação foi baixado até 90 % do valor inicial. A solução resultante foi mantida em repouso para evaporação lenta, produzindo cristais verdes escuros após 10 dias (1,62 g, rendimento de 90,0 % com base na formulação K₃[Cr(ox)₃]·3H₂O). Este complexo apresenta solubilidade similar à do K₃[Fe(ox)₃].

IV–TF em KBr: 3326 (F, ν(OH)), 1710 (F, ν(CO)), 1670 (F, ν_s(CO)), 1402 (F, ν_s(CO) + ν(CC)), 1269 e 902 (f, ν_s(CO) + δ(O–C=O)), 902 e 816 (f, ν(O–C=O) + ν(Cr–O)), 546 (f, ν(Cr–O) + ν(CC)), 484 (def. anel + δ(O–C=O)) e 415 cm⁻¹ (f, ν(Cr–O) + def. anel).⁹⁴



Esquema 11 – Fluxograma para a preparação do complexo K₃[Cr(ox)₃]·3H₂O.

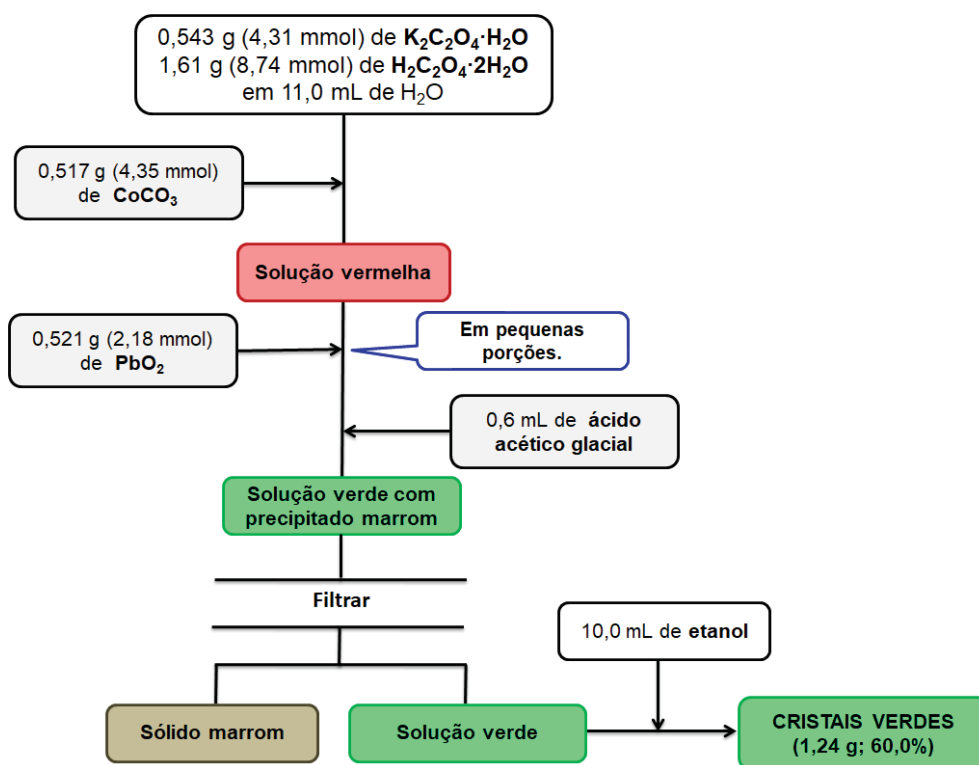
6.1.5. Preparação do complexo K₃[Co(ox)₃]·2H₂O – metodologia adaptada de Baylar & Jones¹⁴⁸ – Esquema 12



Em um balão de fundo redondo foram solubilizados, a 70 °C em 11,0 mL de H₂O, 0,543 g (4,31 mmol) de H₂C₂O₄·2H₂O e 1,61 g (8,74 mmol) de K₂C₂O₄·H₂O. Sobre a solução incolor formada, foi adicionado 0,517 g (4,35 mmol) de CoCO₃, o que levou à formação imediata de uma solução vermelha escura que foi aquecida sob agitação magnética até que a temperatura do sistema atingisse 40°C. Nesta

temperatura, a solução vermelha recebeu a adição, em pequenas porções, de 0,521 g (2,18 mmol) de PbO₂, seguida do gotejamento de 0,6 mL de ácido acético sobre o sistema. Esta mistura de reação foi mantida em agitação magnética durante 1 h, tornando-se verde esmeralda com um sólido marrom escuro em suspensão. Este sólido foi separado por filtração e, sobre a solução verde límpida, foi feita uma camada com 11,0 mL de etanol. Após dois dias houve a formação de cristais verdes escuros que foram isolados por filtração e lavados com 10,0 mL de éter etílico (1,24 g, rendimento de 60,0 % com base na formulação K₃[Co(ox)₃]·2H₂O). Este complexo possui solubilidade similar à do K₃[Fe(ox)₃].

IV–TF em KBr: 3326 (F, $\nu(\text{OH})$), 1710 (F, $\nu(\text{CO})$), 1670 (F, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1402 (F, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}) + \nu(\text{CC})$), 1269 e 902 (f, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}) + \delta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$), 902 e 816 (f, $\nu(\text{O}=\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{Cr}=\text{O})$), 546 (f, $\nu(\text{Cr}=\text{O}) + \nu(\text{CC})$), 484 (def. anel + $\delta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$) e 415 cm⁻¹ (f, $\nu(\text{Cr}=\text{O}) + \text{def. anel}$).⁹⁴



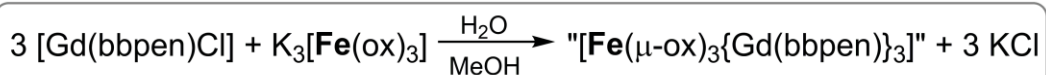
Esquema 12 – Fluxograma para a preparação do complexo K₃[Co(ox)₃]·2H₂O.

6.2. EXPERIMENTAL – TENTATIVAS DE OBTENÇÃO DE COMPLEXOS

“[M(μ-ox)₃{Ln(bbpen)}₃]” (M^{III} = Cr, Fe ou Co; Ln^{III} = Gd ou Dy)

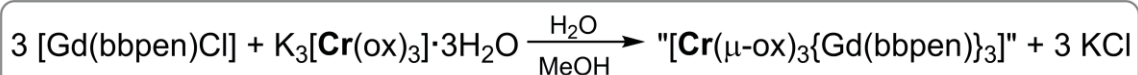
Nas descrições experimentais apresentadas a seguir serão relatadas apenas as reações entre [Gd(bbpen)Cl] (**15**) e os complexos da série K₃[M(ox)₃]. As reações com o precursor de disprósio(III), [Dy(bbpen)Cl] (**16**), apresentaram comportamento similar ao do Gd^{III} e, por isso, não serão descritas neste documento.

6.2.1. Reação entre [Gd(bbpen)Cl] e K₃[Fe(ox)₃] – produto 17



Sobre uma solução de 50,3 mg (0,775 mmol) do produto **15** em 6,0 mL de metanol, foi gotejada uma solução verde clara contendo 11,3 mg (0,0258 mmol) de K₃[Fe(ox)₃] em 2,0 mL de água. Houve a formação imediata de uma solução roxa intensa, que foi deixada em agitação magnética durante 2 h. Durante este tempo houve a formação de um sólido branco, que foi separado por filtração, lavado com éter etílico (5,0 mL) e seco ao ar (31,2 mg, caracterizado como KCl a partir do IV-TF). O líquido-mãe foi evaporado até a secura sob vácuo, levando à formação de um sólido roxo escuro que foi solubilizado em 5,0 mL de diclorometano. Esta solução roxa foi inserida em uma cuba contendo 10,0 mL de éter etílico para difusão de vapor, o que deu origem a cristais roxos escuros após 24 h (6,60 mg, rendimento de 45,5 % com base na formulação [Fe(bbpen)]Cl·H₂O, produto **17**).

6.2.2. Reação entre [Gd(bbpen)Cl] e K₃[Cr(ox)₃]·3H₂O – produto 18

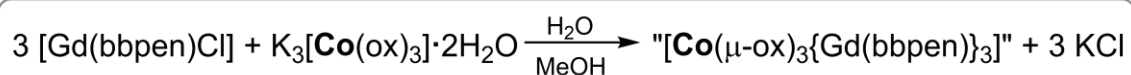


Em um balão de fundo redondo foram solubilizados 100 mg (0,156 mmol) do complexo [Gd(bbpen)Cl] (**15**) em 12,0 mL de metanol, produzindo uma solução incolor que recebeu a adição, gota-a-gota, de uma solução verde escura contendo

22,5 mg (0,0462 mmol) de K₃[Cr(ox)₃]·3H₂O em 4,0 mL de água. Esta adição foi feita com agitação magnética à temperatura ambiente, formando imediatamente um precipitado verde esbranquiçado. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 2 h, com posterior filtração e lavagem do sólido verde esbranquiçado com 5,0 mL de éter etílico (35,0 mg, caracterizado como KCl a partir do espectro de IV-TF). O líquido-mãe verde claro, por sua vez, foi resfriado a 4 °C, gerando cristais incolores em pequena quantidade; a pequena massa não pode ser quantificada na balança semianalítica (produto **18**).

Testes de solubilidade do sólido verde esbranquiçado: insolúvel, à temperatura ambiente e a 50 °C, em metanol, isopropanol, thf, *glyme*, acetonitrila, diclorometano, hexano e tolueno.

6.2.3. Reação entre [Gd(bbpen)Cl] e K₃[Co(ox)₃]·2H₂O – produto **19**



Para esta reação foram adotadas as mesmas condições experimentais da preparação descrita no item 6.2.2. Uma solução verde esmeralda de 11,4 mg (0,0239 mmol) de K₃[Co(ox)₃]·2H₂O em 2,0 mL de água foi gotejada sobre uma solução incolor contendo 43,2 mg (0,0669 mmol) do produto **15** em 6,0 mL de metanol. Durante a adição houve a formação de uma solução verde musgo, que foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 2h 30min. Após este tempo, observou-se que havia sido formado um sólido branco bem fino e em pequena quantidade a partir da mistura de reação. Este sólido foi filtrado sob vácuo (quantidade não quantificável pela balança semianalítica). O líquido-mãe foi resfriado a 4 °C, a partir do qual formaram-se cristais incolores após 48 h (6,0 mg, produto **19**).

6.3. EXPERIMENTAL – SÍNTESE RACIONAL DOS COMPLEXOS BINUCLEARES [Ln(bbpen)]₂(μ-ox)·4MeOH·4H₂O

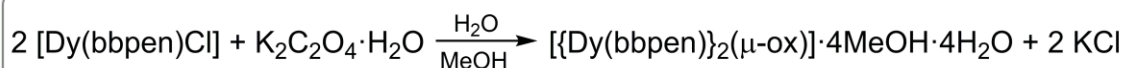
6.3.1. Preparação de [{Gd(bbpen)}₂(μ-ox)]·4MeOH·4H₂O (produto 20)



Sobre uma solução incolor contendo 61,1 mg (0,0947 mmol) de [Gd(bbpen)Cl] (**15**) em 9,0 mL de metanol, foram adicionados lentamente 8,10 mg (0,0440 mmol) de K₂C₂O₄·H₂O solubilizados em 1,0 mL de H₂O. A adição foi feita sob agitação magnética à temperatura ambiente, sem que se observasse nenhuma mudança aparente na mistura de reação. A solução incolor resultante foi deixada em repouso a 4 °C, produzindo cristais incolores após quatro dias. Estes cristais foram isolados por filtração e lavados com 10,0 mL de éter etílico (49,0 mg, rendimento de 68,6 % com base na formulação [{Gd(bbpen)}₂(μ-ox)]·4MeOH·4H₂O; produto **20**). **Análise elementar:** teores (m/m) calculados para C₆₂H₈₀Gd₂N₈O₁₆: C, 49,4; H, 5,35 e N, 7,43 %; encontrados: C, 48,6; H, 5,49 e N, 7,45 %.

Testes de solubilidade: solúvel à temperatura ambiente em acetonitrila, diclorometano, *glyme* e tetra-hidrofurano. Insolúvel em éter etílico, hexano e metanol.

6.3.2. Preparação de [{Dy(bbpen)}₂(μ-ox)]·4MeOH·4H₂O (produto 21)



A preparação deste complexo seguiu uma metodologia similar àquela descrita para o produto **20**, [{Gd(bbpen)}₂(μ-ox)]·4MeOH·4H₂O (item 6.3.1). Uma solução de K₂C₂O₄·H₂O (8,90 mg, 0,0483 mmol) em 1,0 mL de água foi gotejada sobre uma solução incolor contendo [Dy(bbpen)Cl] (61,0 mg, 0,0938 mmol) em 9,0 mL de metanol. A adição foi feita sob agitação magnética à temperatura ambiente, e a solução incolor resultante foi resfriada a 4 °C, produzindo cristais

incolores após quatro dias. Estes foram filtrados e lavados com 10,0 mL de éter etílico (53,9 mg, rendimento de 75,7 % com base na formulação $[\{\text{Dy}(\text{bbpen})\}_2(\mu\text{-ox})]\cdot 4\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; produto **21**). **Análise elementar**: teores (m/m) calculados para $\text{C}_{62}\text{H}_{80}\text{Dy}_2\text{N}_8\text{O}_{16}$: C, 49,0; H, 5,31 e N, 7,38 %; encontrados: C, 49,0; H, 5,71 e N, 7,38 %. Apresenta solubilidade semelhante à do produto **20**.

6.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.4.1. Considerações sobre as tentativas de obtenção de complexos heterometálicos do tipo “[M(μ-ox)₃{Ln(bbpen)}₃]”

Como mencionado no início deste capítulo, esta etapa do trabalho visava a obtenção de complexos heterometálicos de fórmula geral “[M(μ-ox)₃{Ln(bbpen)}₃]”, a partir da escolha dos blocos construtores [Ln(bbpen)Cl] (Ln = Gd^{III} ou Dy^{III}) e K₃[M(ox)₃] (M = Cr^{III}, Fe^{III} ou Co^{III}). O primeiro sistema a ser estudado foi aquele em que foram colocados para reagir os complexos mononucleares de gadolínio(III) e de ferro(III), resultando na formação imediata de uma solução roxa intensa, o que evidenciou a ocorrência de reação química (Figura 91a). Após diversas tentativas de cristalização a partir da mistura de reação, foram obtidos cristais roxos escuros por evaporação lenta do líquido-mãe à temperatura ambiente (Figura 91b). A análise por DRX de monocristal deste produto revelou um complexo mononuclear de ferro(III), [Fe(bbpen)]Cl·H₂O (produto **17**) no qual uma unidade do ligante bbpen²⁻ está coordenado de forma hexadentada a um íon ferro(III), como demonstrado na Figura 91b.

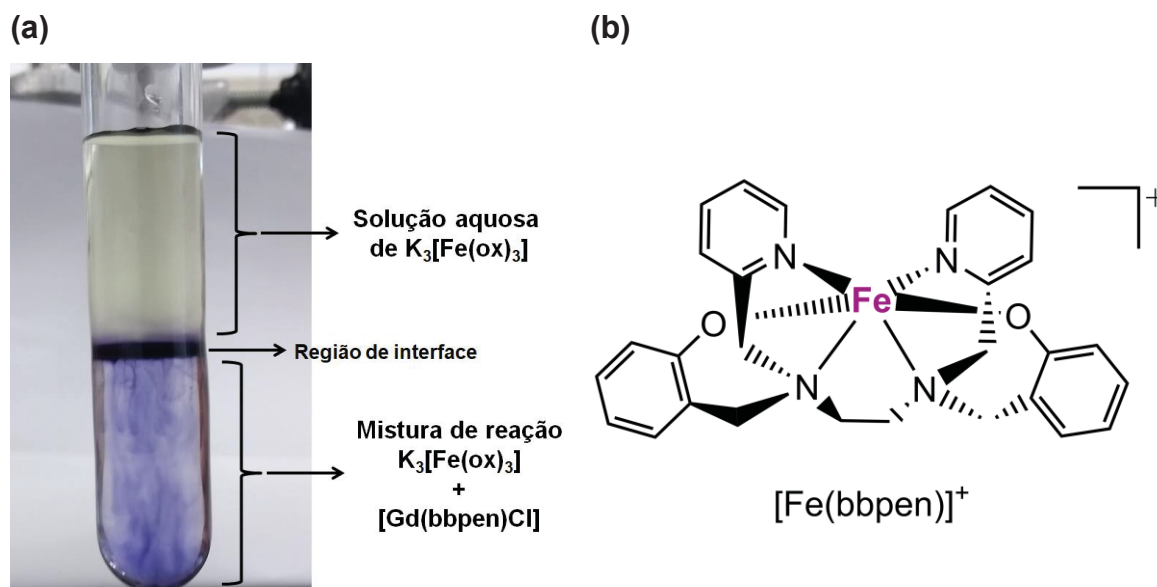


Figura 91 – (a) Formação de solução roxa pela mistura de uma solução aquosa (levemente esverdeada) de K₃[Fe(ox)₃] e de uma solução incolor de [Gd(bbpen)Cl] em metanol. Em (b) está representada a estrutura da unidade catiônica do produto [Fe(bbpen)]Cl·H₂O (**17**).

A formação do complexo [Fe(bbp_{en})]Cl·H₂O é provavelmente uma consequência da labilidade dos íons gadolínio(III) e ferro(III), pertencentes às classes I e III de Langford & Gray, respectivamente, como mostrado na Figura 92 a seguir.

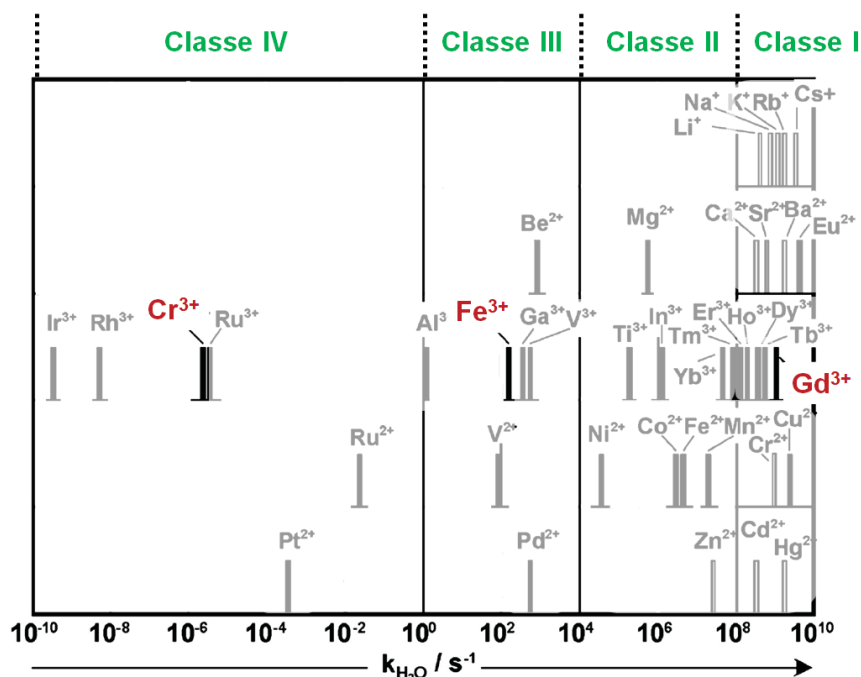


Figura 92 – Gráfico das constantes de velocidades para a troca de moléculas de água coordenadas em aquacomplexos. No topo da figura estão identificadas as classes de Langford & Gray de diversos íons metálicos (adaptado de Allakhverdiev *et al.*).¹⁴⁹

Além desta labilidade, a qual em geral favorece a substituição de ligantes na esfera de coordenação dos íons metálicos, há ainda o fato de que a espécie [Fe(bbp_{en})]⁺ apresenta um valor bastante elevado para a constante de estabilidade global em solução ($\log \beta = 30,4$), em contraposição ao valor de 20,2 para a espécie [Fe(ox)₃]³⁻.¹⁵⁰⁻¹⁵² Esta diferença explicaria a formação preferencial do complexo monocatiônico [Fe(bbp_{en})]⁺ por sua estabilização adicional promovida pelo efeito quelato do ligante hexadentado bbp_{en}²⁻. O íon gadolínio(III), por sua vez, pode estar associado aos ânions oxalatos em solução, formando espécies do tipo “Gd(ox)_n”.

A partir deste resultado, foram escolhidos outros íons de metais do bloco *d* cujos complexos pudessem ser menos lábeis, como é o caso do cromo(III) e do cobalto(III), pertencentes à classe IV de Langford & Gray (Figura 92), na tentativa

de manter o arcabouço $[M(ox)_3]^{3-}$ estável em solução e assim eliminar ou minimizar a troca de ligantes com o $[Gd(bbpen)Cl]$.

Neste contexto, a reação entre $[Gd(bbpen)Cl]$ e $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ resultou na formação de cristais incolores a partir do líquido-mãe em repouso a 4 °C (produto **18**, item 6.2.2). A análise deste produto por DRX de monocristal, cujos resultados completos serão apresentados na próxima seção, revelou a estrutura de um complexo binuclear inédito de gadolínio(III), de fórmula $\{[Gd(bbpen)]_2(\mu-ox)\} \cdot 4MeOH \cdot 4H_2O$, no qual duas unidades do complexo monocatiônico $[Gd(bbpen)]^+$ estão conectadas por uma ponte oxalato (Figura 93).

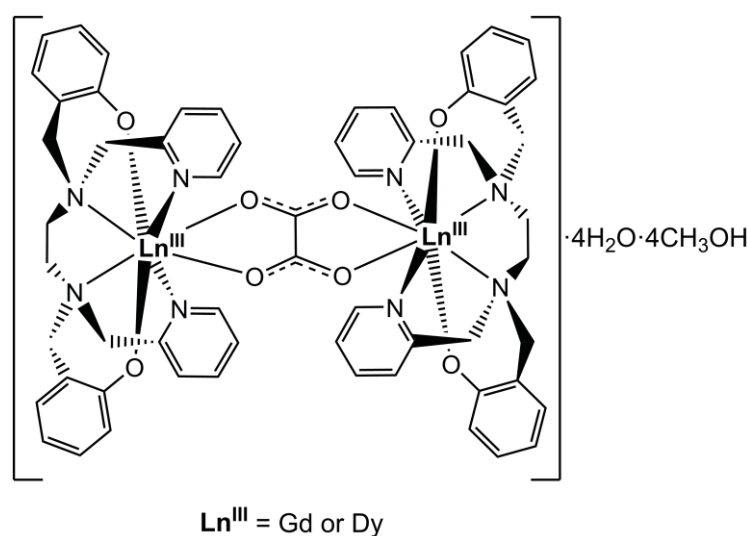
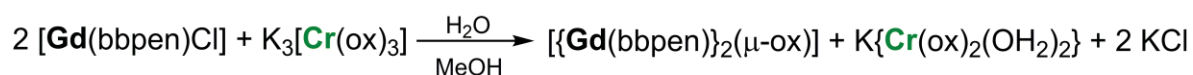


Figura 93 – Representação da estrutura do complexo binuclear $\{[Ln(bbpen)]_2(\mu-ox)\} \cdot 4MeOH \cdot 4H_2O$ ($Ln^{III} = Gd$ ou Dy).

A identificação da natureza deste produto inesperado por DRX de monocristal foi muito valiosa do ponto de vista sintético, pois possibilitou a sua obtenção de forma racional (seção 6.3) tanto para gadolínio(III) quanto para disprósio(III), em bons rendimentos, 68,6 e 75,7 %, respectivamente.

A formação do dímero $\{[Gd(bbpen)]_2(\mu-ox)\} \cdot 4MeOH \cdot 4H_2O$ pode dever-se à dissociação da espécie $[Cr(ox)_3]^{3-}$ em solução aquosa, conforme a equação: $Cr(ox)_3^{3-} + 2 H_2O \leftrightarrow Cr(ox)_2(OH_2)_2^- + ox^{2-}$.¹⁵³ Assim o ânion oxalato, disponível em solução, interagiria com as unidades catiônicas $[Gd(bbpen)]^+$, gerando o complexo binuclear como representado na equação a seguir



Assim como o complexo $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ sofre dissociação em solução aquosa, o seu análogo de cobalto(III) também geraria os ânions $\text{Co}(\text{ox})_2(\text{OH}_2)_2^-$ e ox^- , o que explicaria a formação do dímero $[\text{Gd}_2(\mu\text{-ox})(\text{bbpen})_2] \cdot 4\text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (produto **19**, item 6.2.3), a partir da mistura de reação contendo $[\text{Gd}(\text{bbpen})\text{Cl}]$ e $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹⁵⁴ Em resumo, os produtos **18** e **19** possuem a mesma estrutura, porém foram numerados desta forma para facilitar a distinção entre as duas reações descritas anteriormente.

O fato de que os complexos heterometálicos do tipo “ $[\text{M}(\mu\text{-ox})_3\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_3]$ ” não foram obtidos pode estar relacionado à falta de solubilidade dos complexos $\text{K}_3[\text{M}(\text{ox})_3]$ em outros solventes que não a água, a qual promove a dissociação do oxalato em solução. Isso impediu que as reações fossem conduzidas em meio orgânico, o que poderia, por exemplo, ter evitado ou minimizado a dissociação destes complexos.

Por outro lado, a partir destas misturas de reação foram obtidos complexos binucleares com ponte oxalato $[\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_2(\mu\text{-ox})] \cdot 4\text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}$ ou Dy), inéditos na literatura e que posteriormente foram sintetizados de forma racional. Estes complexos poderão ter suas propriedades magnéticas investigadas, uma vez que o análogo $[\{\text{Dy}(\text{HBpz})_2\}_2(\mu\text{-ox})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{HBpz}^- =$ hidrottris(pirazolil)borato) se comporta como um SMM em que os centros de Dy^{III} apresentam acoplamento ferromagnético.¹⁴⁴ Além disso, a série de complexos $[\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_2(\mu\text{-ox})]$ pode ser expandida com a utilização de outros íons de lantanídeos, tais como európio(III) e térbio(III), cujas propriedades de fotoluminescência podem ser estudadas.

6.4.2. Análise por difratometria de raios X (DRX) de monocrystal

6.4.2.1. Estrutura do [Gd(bbpen)Cl] (**15**)

A análise por DRX de monocrystal do produto **15** revelou um complexo mononuclear inédito para gadolínio(III) com fórmula molecular [Gd(bbpen)Cl], cuja estrutura está representada na Figura 94a. Neste complexo heptacoordenado há a presença de uma unidade do ligante hexadentado bbpen²⁻ na sua forma duplamente desprotonada, juntamente com um ligante cloreto terminal. As distâncias e os ângulos de ligação em torno do centro metálico (Tabela 22) conferem a este complexo a geometria bipiramidal de base pentagonal distorcida (Figura 94b). Além disso, é possível verificar neste complexo a presença de um eixo de rotação de segunda ordem (C₂) sobre a ligação Cl1–Gd e o ponto médio da ligação C15–C15ⁱ (Figura 94a).

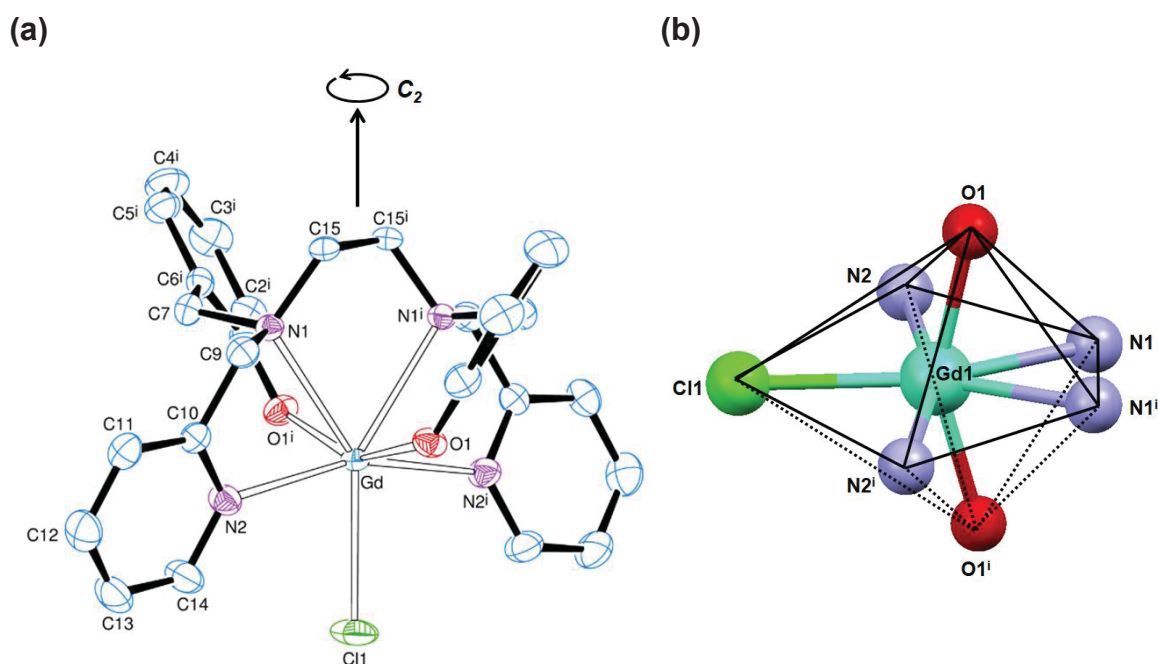


Figura 94 – (a) Representação ORTEP da estrutura do complexo [Gd(bbpen)Cl] (**15**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria bipiramidal de base pentagonal distorcida deste complexo.

Tabela 21 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para os complexos [Gd(bbpen)Cl] (**15**) e [Fe(bbpen)]Cl·H₂O (**17**)

	15	17
Fórmula molecular	C ₂₈ H ₂₈ ClGdN ₄ O ₂	C ₂₈ H ₃₀ ClFeN ₄ O ₃
Massa molar (g mol ⁻¹)	645,24	561,86
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Triclínico
Grupo espacial	C222 ₁	<i>P</i> -1
Temperatura (K) / λ , Mo K α (Å)	274(2); 0,71073	299(2); 0,71073
Parâmetros de cela unitária	<i>a</i> = 8,7604(4) Å <i>b</i> = 17,2433(8) Å <i>c</i> = 17,0561(8) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>a</i> = 9,9845(5) Å <i>b</i> = 10,2658(6) Å <i>c</i> = 14,2086(8) Å $\alpha = 108,212(2)^\circ$ $\beta = 98,425(2)^\circ$ $\gamma = 101,675(2)^\circ$
Volume da cela unitária (Å ³)	2576,5(2)	1319,9(13)
Z	4	2
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	1,663	1,414
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	2,711	0,710
F(000)	1284	586
Faixa de coleta de dados, θ (°)	3,537 a 27,486	3,686 a 27,497
Faixa de coleta de dados, <i>hkl</i>	$-11 \leq h \leq 11$ $-22 \leq k \leq 22$ $-22 \leq l \leq 22$	$-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $-18 \leq l \leq 18$
Reflexões coletadas / únicas	132069/2973 [R(int) = 0,036]	139047/6036 [R(int) = 0,038]
Correção de absorção	Semi-empírica	
Máximo e mínimo de transmissão	0,7457 e 0,7025	0,7461 e 0,7
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	2973 / 0 / 165	6036 / 3 / 340
Goodness-of-fit (F ²)	1,119	1,078
Índice R* final [$ I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,017, wR ₂ = 0,044	R ₁ = 0,029, wR ₂ = 0,075
Índice R* (todos os dados)	R ₁ = 0,018, wR ₂ = 0,044	R ₁ = 0,038, wR ₂ = 0,081
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,24 e -0,64	0,25 e -0,34

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013.⁴³ Coleta de dados e resolução da estrutura: Pacote WinGX; Refinamento: SHELXL – 2013;⁴¹⁻⁴³ Diagramas: ORTEP-3 para Windows.⁴⁴

Tabela 22 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o produto **15**

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Gd–Cl1	2,6933(10)	O1–Gd–N2 ⁱ	86,72(10)
Gd–O1	2,196(2)	N2 ⁱ –Gd–O1 ⁱ	86,72(10)
Gd–O1 ⁱ	2,196(2)	O1 ⁱ –Gd–N2	97,65(10)
Gd–N1	2,609(3)	N2–Gd–O1	86,72(10)
Gd–N1 ⁱ	2,609(3)	O1–Gd–O1 ⁱ	152,75(13)
Gd–N2	2,585(3)	N2–Gd–N2 ⁱ	161,47(15)
Gd–N2 ⁱ	2,585(3)	O1–Gd–Cl1	103,63(7)

Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes i: $-x+1$, y , $-z+3/2$.

Os valores das distâncias de ligação Gd–O, Gd–Cl e a média das ligações Gd–N (2,597 Å) para o produto **15** (Tabela 22) estão de acordo com os valores encontrados na literatura para complexos isoestruturais de disprósio(III) e térbio(III).^{58, 143} A ligação formada entre os átomos O1, Gd e O1ⁱ, que é perpendicular a um plano formado pelas ligações Gd–Cl1, Gd–N1, Gd–N2 e Gd–N2ⁱ, apresenta um ângulo igual a 161,47°. Esta é uma característica estrutural bastante interessante e que está presente em complexos mononucleares com o ligante bbpen²⁻ de fórmula geral [Ln(bbpen)Cl] e que pode ter consequências nas propriedades magnéticas. Por exemplo, no complexo com disprósio(III), o ângulo de ligação O–Dy–O é de aproximadamente 157°, o que conferiu ao composto um valor bastante expressivo da U_{eff} igual a 492 cm⁻¹, devido à simetria quase axial proporcionada pelos ligantes.⁵⁸

Na cela unitária do produto **15** (Figura 95), é possível identificar a presença de uma ligação de hidrogênio intermolecular entre o ligante cloreto terminal (Cl1) de uma unidade do complexo [Gd(bbpen)Cl] e dois átomos de hidrogênio (H5 e H5ⁱ) de uma unidade vizinha. Os valores medidos para as distâncias das ligações C5–H5, H5...Cl1 e C5...Cl1 são 0,93; 3,049 e 3,941 Å, respectivamente, enquanto o ângulo da ligação C5–H5...Cl1 é igual a 161,17°, caracterizando esta ligação como fraca e de natureza eletrostática, proveniente da diferença de carga na ligação H5^{δ+}...Cl1^{δ-}.¹¹⁰

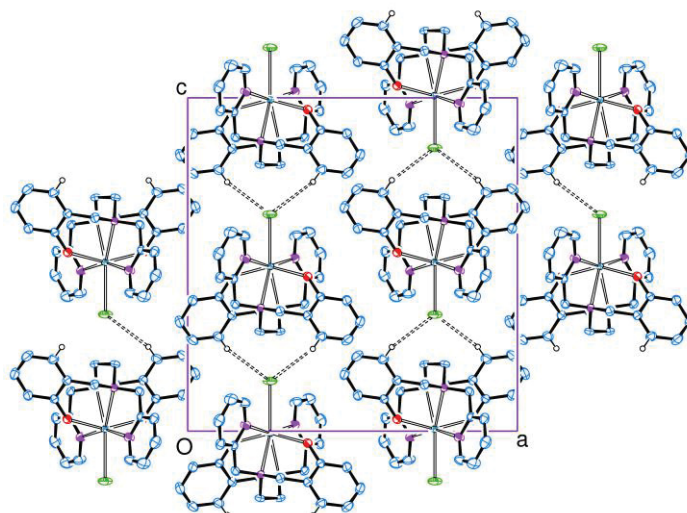


Figura 95 – Representação da cela unitária evidenciando as ligações de hidrogênio intermoleculares presentes no complexo [Gd(bbpen)Cl] (**15**).

2.1.1.1. Estrutura de [Fe(bbpen)]Cl·H₂O (**17**)

Nos cristais deste complexo mononuclear, o centro de ferro(III) apresenta geometria octaédrica distorcida determinada pela coordenação a uma unidade do ligante bbpen²⁻, como pode ser visto na Figura 96. O ânion cloreto situado na esfera externa promove o balanço de carga da unidade monocatiônica [Fe(bbpen)]⁺, além de estar conectado *via* ligação de hidrogênio com uma molécula de água de cristalização (Figura 96).

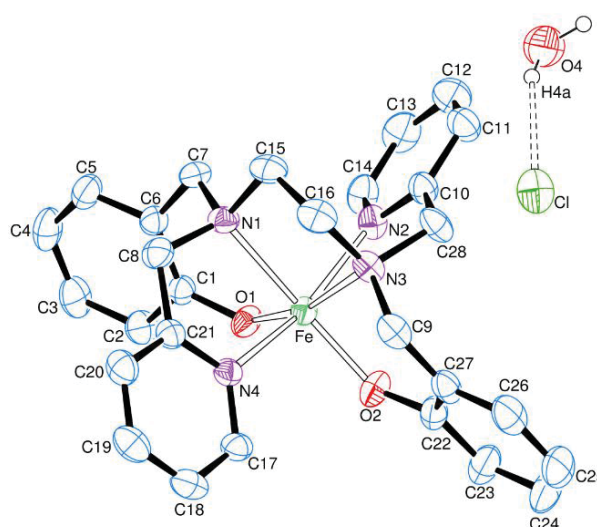


Figura 96 – Representação ORTEP da estrutura do complexo [Fe(bbpen)]Cl·H₂O (**17**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo.

Tabela 23 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o produto **17**

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Fe–N1	2,2430(12)	O1–Fe–N4	96,85(5)
Fe–N2	2,1686(13)	N4–Fe–N3	91,04(5)
Fe–N3	2,2234(12)	N3–Fe–N2	77,54(5)
Fe–N4	2,1491(12)	N2–Fe–O1	91,77(5)
Fe–O1	1,8713(10)	N1–Fe–O2	165,20(5)
Fe–O2	1,8593(11)	N2–Fe–N4	162,76(5)
		O1–Fe–N3	165,20(5)

O valor médio das distâncias de ligação Fe–N (2,20 Å) e Fe–O (1,86 Å) para o produto **17** (Tabela 23) estão de acordo com os valores relatados na literatura, iguais a 2,19 e 1,87 Å para Fe–N e Fe–O, respectivamente, para o complexo mononuclear [Fe(bbpen)]PF₆.¹⁵⁵ Apesar da síntese do complexo [Fe(bbpen)]Cl estar relatada na literatura desde a década de 1990, a sua estrutura molecular ainda não havia sido resolvida por DRX de monocristal.¹⁵⁶ Portanto, a estrutura do produto **17** é inédita. São conhecidas na literatura as estruturas de raios-X de monocristal para o complexo mononuclear [Fe(bbpen)]⁺, com os ânions PF₆[–], ClO₄[–], I[–] e NO₃[–].^{155, 157}

A geometria octaédrica distorcida do produto **17**, mencionada anteriormente, é evidenciada pelos ângulos de ligação em torno do átomo de ferro que se afastam de 90° e de 180°, como por exemplo nos casos de O1–Fe–N4, N4–Fe–N3, N3–Fe–N2, N2–Fe–O1, N1–Fe–O2 e N2–Fe–N4 (valores apresentados na Tabela 23).

Além do ferro(III), são conhecidas na literatura as estruturas de complexos isoestruturais em relação ao produto **17** com outros metais do bloco *d*, tais como manganês(III),⁵⁴ vanádio(III),¹⁵⁸ oxo-vanádio(IV)¹⁵⁹ e rutênio(III),¹⁶⁰ os quais foram preparados inicialmente para estudos na Química Bioinorgânica.

2.1.1.1. Estruturas dos complexos $[\{Ln(bbpen)\}_2(\mu\text{-ox})]\cdot 4\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd (**20**) e Dy (**21**))

A análise por DRX de monocristal dos produtos **20** e **21** revelou complexos binucleares centrossimétricos e isoestruturais (Figura 97a) de gadolínio(III) (**20**) e disprosio(III) (**21**), no qual as unidades catiônicas $[Ln(bbpen)]^+$ estão conectadas por uma ponte oxalato. A esfera de coordenação do íon lantanídeo(III) é formada por seis átomos N,O-doadores provenientes do ligante $bbpen^{2-}$ e dois átomos de oxigênio da ponte ($\mu\text{-ox}$), de modo que cada centro octacoordenado possui geometria antiprismática quadrada distorcida (Figura 97b). Esta geometria foi verificada e confirmada a partir dos dados cristalográficos (Tabela 25) no *software* SHAPE,¹⁶¹ uma vez que, para o número de coordenação igual a oito, a geometria também pode ser dodecaédrica (Anexo 2).¹⁵ Além disso, quatro moléculas de metanol e quatro moléculas de água de cristalização estão presentes na cela unitária (Figura 97a). Na representação ORTEP da Figura 97a estão desenhadas apenas duas moléculas de cada um desses solventes porque as demais apresentam um alto grau de desordem cristalográfica.

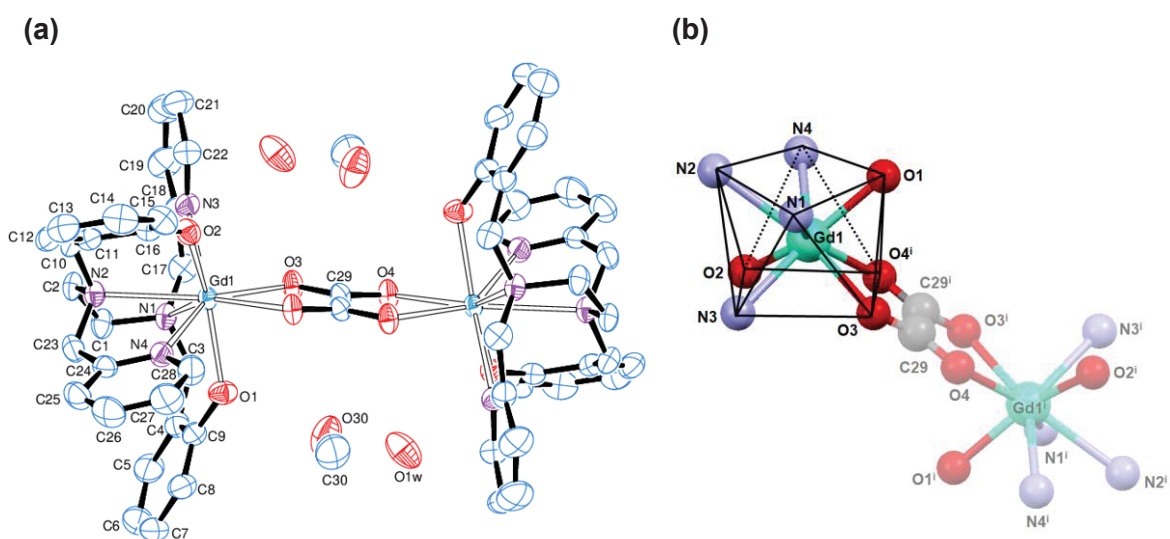


Figura 97 – (a) Representação ORTEP da estrutura do complexo binuclear $[\{Gd(bbpen)\}_2(\mu\text{-ox})]\cdot 4\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. Em (b) está ilustrada a geometria antiprismática quadrada distorcida deste complexo. A representação ORTEP do produto **21** é apresentada no Anexo 1.

Tabela 24 – Principais dados cristalográficos e de refinamento para os complexos [Ln(bbpen)₂(μ-ox)]·4MeOH·4H₂O, com Ln = Gd^{III} (**20**) e Dy^{III} (**21**)

	20	21
Fórmula molecular	C ₆₂ H ₇₆ Gd ₂ O ₁₆ N ₈	C ₆₂ H ₇₆ Dy ₂ O ₁₆ N ₈
Massa molar (g mol ⁻¹)	1507,84	1518,34
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Temperatura (K) / λ, Mo K _α (Å)	100(2); 0,71073	100 (2); 0,71073
Parâmetros de cela unitária	<i>a</i> = 9,8778(11) Å	<i>a</i> = 9,883(2) Å
	<i>b</i> = 12,8720(16) Å	<i>b</i> = 12,838(3) Å
	<i>c</i> = 14,8025(18) Å	<i>c</i> = 14,832(4) Å
	α = 69,092(4)°	α = 68,213(9)°
	β = 74,786(4)°	β = 74,653(8)°
	γ = 70,324(4)°	γ = 70,552(8)°
Volume da cela unitária (Å ³)	1633,7(3)	1626,3(7)
Z	1	1
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	1,533	1,550
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	2,084	2,351
F(000)	764	768
Faixa de coleta de dados, θ (°)	3,0 a 27,0	3,0 a 27,0
Faixa de coleta de dados, <i>hkl</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexões coletadas / únicas	101878/7108	93133/7091
	[R(int) = 0,052]	[R(int) = 0,058]
Correção de absorção	Semi-empírica	
Máximo e mínimo de transmissão	0,7456 e 0,6132	0,7456 e 0,6286
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	7108 / 2 / 380	7091 / 3 / 380
<i>Goodness-of-fit</i> (F ²)	1,073	1,060
Índice R* final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,020,	R ₁ = 0,025,
	wR ₂ = 0,045	wR ₂ = 0,058
Índice R* (todos os dados)	R ₁ = 0,025,	R ₁ = 0,031,
	wR ₂ = 0,046	wR ₂ = 0,060
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,20 e -0,55	1,94 e -0,63

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013.⁴³ Coleta de dados e resolução da estrutura: Pacote WinGX; Refinamento: SHELXL – 2013;⁴¹⁻⁴³ Diagramas: ORTEP-3 para Windows.⁴⁴

Tabela 25 – Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionadas para os complexos $[\{Ln(bbpen)\}_2(\mu-ox)] \cdot 4MeOH \cdot 4H_2O$, com Ln = Gd^{III} (**20**) e Dy^{III} (**21**)

<i>Distâncias (Å)</i>	20	21
Ln–O1	2,2659(16)	2,230(2)
Ln–O2	2,2835(16)	2,246(2)
Ln–O3	2,3855(15)	2,367(2)
Ln–O4	2,3869(14)	2,3762(19)
Ln–N1	2,6334(18)	2,612(2)
Ln–N2	2,6299(18)	2,606(2)
Ln–N3	2,5926(19)	2,581(3)
Ln–N4	2,5394(19)	2,523(3)
Ln1...Ln2*	6,18	6,15
<i>Ângulos (°)</i>	20	21
N1–Ln–N2	69,43(6)	69,63(8)
N2–Ln–O3	146,18(5)	145,35(7)
O3–Ln–O4 ⁱ	68,12(5)	68,63(6)
O4 ⁱ –Ln–N4	83,25(6)	82,64(8)
N4–Ln–N1	116,30(6)	117,22(8)
O1–Ln–N3	137,96(6)	138,31(8)
O1–Ln–O2	144,65(6)	144,63(8)
O3–C29–O4	126,83(19)	126,9(3)

Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: $-x+2$, $-y+1$, $-z+1$.

*Valores medidos pelo programa Mercury.⁸⁰

As médias das ligações Ln–N são iguais a 2,60 e 2,58 Å, para os produtos **20** e **21** respectivamente, enquanto para as distâncias Ln–O, as médias são 2,27 Å (**20**) e 2,24 Å (**21**) (Tabela 25). Estes valores são muito próximos àqueles medidos para os complexos mononucleares $[Ln(bbpen)Cl]$ (Ln = Gd e Dy) já mencionados neste capítulo. A distância Dy...Dy igual a 6,15 Å no produto **21** é similar àquela relatada para o dímero $[Dy_2(\mu-ox)(HBpz)_4] \cdot 2CH_3CN \cdot CH_2Cl_2$ (6,14 Å), mencionado anteriormente, que também possui um ânion oxalato entre os dois centros metálicos. Além disso, o ângulo da ligação O3–Ln–O4ⁱ nos produtos **20** e **21** de aproximadamente 68° (Tabela 25), também está próximo ao valor reportado para o dímero “Dy₂HBpz”, cujo valor foi de 69°. ¹⁴⁴ Foi observado também que o volume da cela unitária nos produtos **20** e **21** sofre uma leve diminuição de um produto para o outro (1626,3(7) para **20** e 1633,7(3) Å³ para **21**), em decorrência do menor valor

de raio iônico do Dy^{III} (1,027 Å) em comparação com o do Gd^{III} (1,053 Å), o que é causado pela contração característica da série dos lantanídeos.¹⁵

As moléculas de água e metanol de cristalização nos produtos **20** e **21** estão conectadas às unidades [Ln(bbpen)]⁺ por ligações de hidrogênio intermoleculares (Figura 98), tais como O(1)–H(1)⋯O(2)ⁱ (na molécula de água) e O(30)–H(30)⋯O(1) (no metanol). Os valores dos ângulos e distâncias relativos a estas interações são apresentados na Tabela 26.

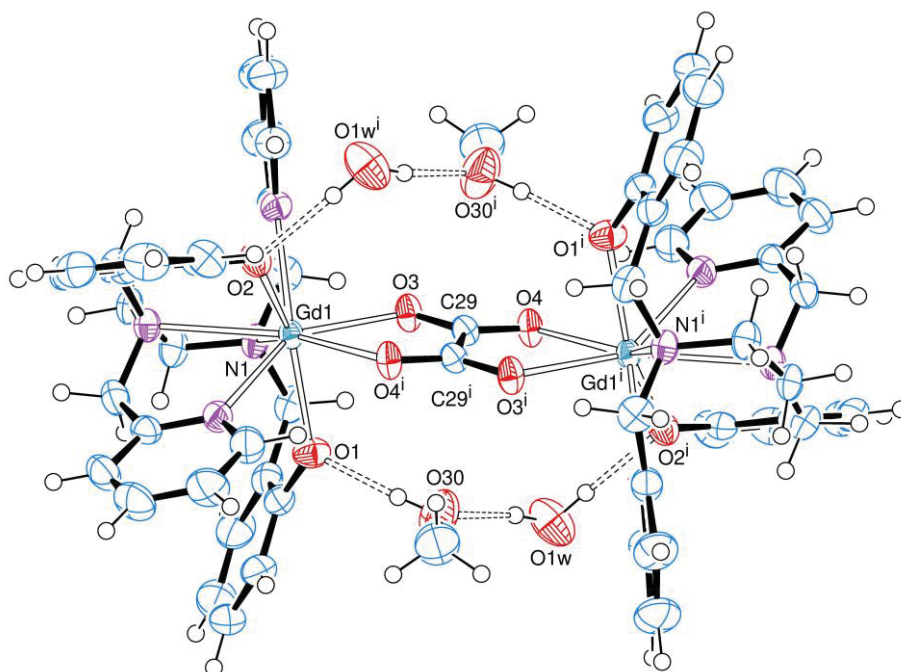


Figura 98 – Representação ORTEP das ligações de hidrogênio intermoleculares presentes nos produtos **20** e **21**, com o esquema de numeração de átomos (Códigos de simetria (i): $-x, -y + 1, -z + 1$).

Como já foi observado na Figura 98, também na Figura 98 foram representadas apenas as duas moléculas de cada solvente (água e metanol) que puderam ser bem refinadas. As demais, por se apresentarem altamente desordenadas, foram tratadas como densidades eletrônicas residuais sem posição atômica específica e foram removidas com o uso do procedimento SQUEEZE no *software* PLATON.¹⁶² Após a aplicação deste procedimento, houve melhora na qualidade do refinamento e isto foi acompanhado pela mudança no parâmetro de confiabilidade de refinamento (índice R_1 (todos os dados) na Tabela 25), que passou de 0,040 para 0,025 para o produto **20**. No caso do produto **21**, este valor foi de 0,047 para 0,031.

A partir dos dados da Tabela 26, é possível observar que as distâncias $D-H$ são menores que as $H\cdots X$, assim como os ângulos da ligação $D-H\cdots X$ estão entre 146 e 178°, de modo que estas ligações de hidrogênio intermoleculares podem ser classificadas como moderadas, como usualmente presentes em sistemas em que álcoois participam deste tipo de interação.¹¹⁰

Tabela 26 – Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio dos produtos **20** e **21**

Produto	20			21		
Ligação $D-H\cdots X$	$d(D-H) / \text{\AA}$	$d(H\cdots X) / \text{\AA}$	$\theta (^{\circ})$	$d(D-H) / \text{\AA}$	$d(H\cdots X) / \text{\AA}$	$\theta (^{\circ})$
O30–H30 \cdots O1	0,840	1,80	177	0,840	1,80	178
C1–H1 \cdots O1w ⁱ	0,990	2,59	147	0,990	2,58	146
O1w–H1w \cdots O2w ⁱ	0,831	1,96	170	0,824	1,97	167
O1w–H2w \cdots O30	0,879	1,87	171	0,859	1,97	158

Códigos de simetria (i): $-x + 1$, $-y + 1$, $-z + 1$

2.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV–TF)

Os espectros de IV-TF registrados para os produtos mononucleares **15**, **16** e **17** são apresentados na Figura 99. As principais bandas destes espectros são aquelas em torno de 1595 e 1564 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C}) + (\text{C}=\text{N})$, característicos do ligante bbpen²⁻ (Tabela 27). Estão presentes também nestes espectros bandas em 1297 e 1265 cm⁻¹ ($\nu(\text{CO})$) e em 760 cm⁻¹ ($\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}+\text{py}}$). No caso do produto **17** (espectro em preto da Figura 99) há a presença de uma banda em 3359 cm⁻¹, que é atribuída ao estiramento $\nu(\text{OH})$ da molécula de água de cristalização presente na estrutura deste complexo e envolvida em ligações de hidrogênio.⁹⁴ As demais bandas em todos os espectros da Figura 99 podem ser atribuídas a diferentes vibrações dos anéis aromáticos do ligante bbpen²⁻ (Anexo 3).¹⁶³

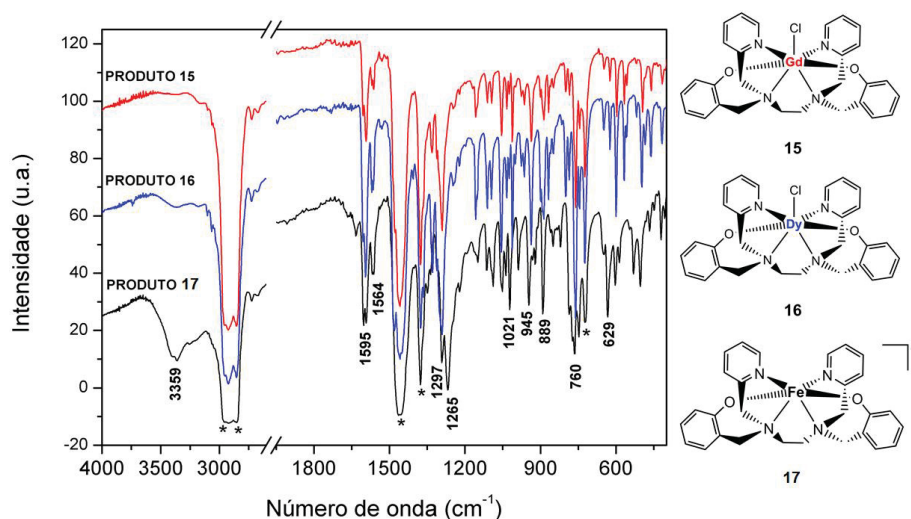


Figura 99 – Sobreposição dos espectros de IV-TF registrados para os produtos **15** (linha vermelha), **16** (linha azul) e **17** (linha preta) em óleo mineral (Nujol).

Tabela 27 – Absorções características (em cm⁻¹) dos produtos **15**, **16** e **17** na região do infravermelho.^{94, 163}

Atribuição tentativa	15	16	17
$\nu(\text{OH})$	3359	–	–
$\nu(\text{C}=\text{C}) + (\text{C}=\text{N})$	1602; 1591; 1564	1605; 1593; 1562	1606; 1596; 1565
$\nu(\text{CO})$ fenolato	1270	1291	1291
$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}+\text{py}}$	745; 760; 785	742; 758; 784	744; 761; 785

Assim como nos produtos mononucleares, os espectros de IV-TF dos produtos binucleares **20** e **21** também são semelhantes entre si (Figura 100). Nestes espectros é possível observar o aparecimento de uma banda em 1655 cm⁻¹, atribuída ao estiramento $\nu(\text{CO})$ do ânion oxalato, além das bandas em 3191 e 3371 cm⁻¹ ($\nu(\text{OH})$), que ocorrem devido à presença das moléculas de água e metanol de cristalização. As demais bandas são aquelas que também estão presentes nos análogos mononucleares (**15** e **16**), cujas atribuições tentativas estão na Tabela 27.

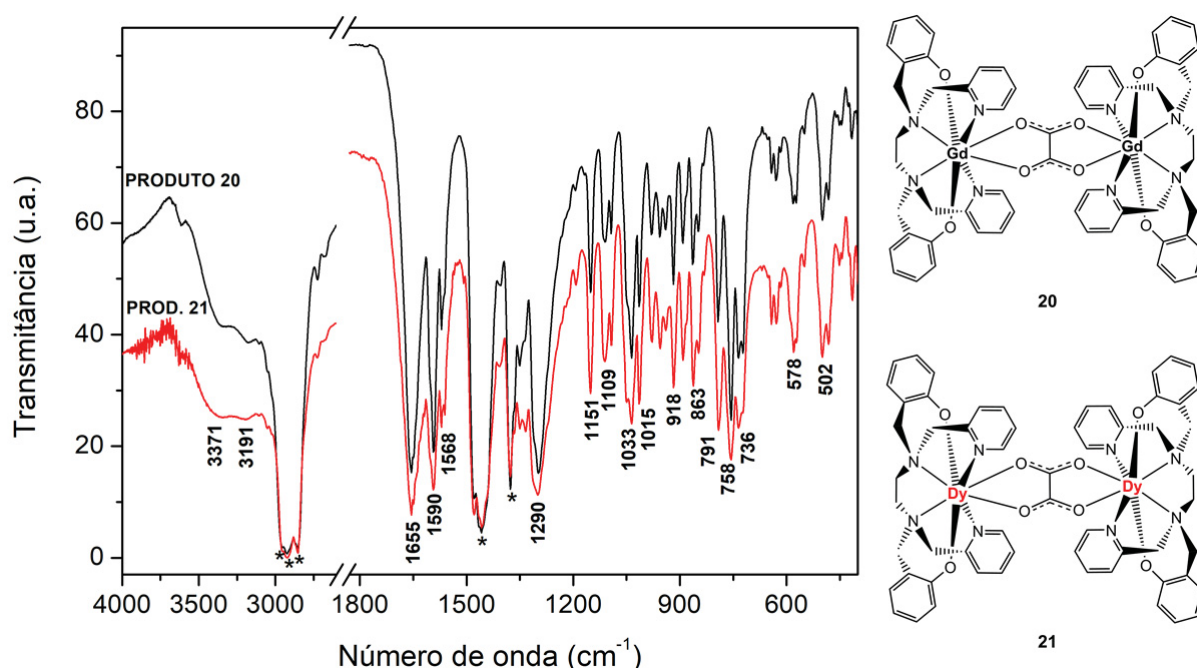


Figura 100 – Sobreposição dos espectros de IV-TF registrados para os produtos **20** (linha preta) e **21** (linha vermelha) em óleo mineral.

CAPÍTULO 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O objetivo inicial deste trabalho, ou seja, a obtenção de complexos anidros de lantanídeos(III) a partir dos respectivos sais hidratados, visando utilizá-los posteriormente como materiais de partida, foi atingido. A metodologia sintética otimizada se apresentou muito versátil e segura, pois possibilitou a obtenção de oito diferentes produtos na forma cristalina com rendimentos reprodutíveis e em condições de reação brandas. Dentre estes produtos, o $[\text{Gd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_6]$ (**1**) e o $[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$ (**2**) são inéditos na literatura.

Entre os oito produtos já mencionados, a preparação de uma série de complexos do tipo “ $\text{LnCl}_3(\text{thf})_x$ ” contribuiu para o entendimento das vias de formação de complexos de natureza mononuclear ($[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$, complexo **4**), iônica (*trans*- $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]$ *trans*- $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]$, Ln = Gd (**3**) ou Dy (**6**)) ou polimérica ($[\{\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2\}_n]$, produto **2**), e da sua seleção a partir de ajustes nas condições de reação. Além disso, o complexo $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ (**4**) foi obtido a partir de dois precursores distintos, sugerindo que este possa ser o composto mais favorecido termodinamicamente desta classe.

Os estudos espectroscópicos por RPE mostraram que o produto **4** pode ser diferenciado dos complexos **1-3** e **5** no estado sólido e que, quando solubilizados em thf (**1-4**) ou em dme (**5**), todos estes compostos parecem formar espécies semelhantes do tipo “ $\text{GdCl}_3(\text{thf})_x$ ” ou “ $\text{GdCl}_3(\text{dme})_x$ ”, que não podem ser distinguidas por RPE. Esta informação é valiosa do ponto de vista sintético, uma vez é importante conhecer o comportamento destas espécies em solução. A simulação dos espectros de RPE registrados para os complexos $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ (**4**) e $[\text{GdCl}_3(\text{dme})_2]$ (**5**) permitiu a obtenção dos parâmetros E , D e λ , que foram importantes para uma descrição mais detalhada da simetria do ambiente de coordenação em que o íon Gd^{III} está inserido.

Os estudos das propriedades magnéticas de dois complexos selecionados de disprósio(III), o *trans*- $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5]$ *trans*- $[\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$ (**6**) e o $[\text{DyCl}_3(\text{dme})_2]$ (**7**), por sua vez, revelaram que o produto **7** se comporta como um magneto unimolecular na presença de um campo magnético externo (*Field-induced Single-Ion Magnet*). Este resultado é muito relevante, pois na literatura estes complexos já são conhecidos há bastante tempo, porém suas propriedades magnéticas nunca tinham sido relatadas.

Os complexos do tipo “bis-quelatos dobrados”, $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$, surgem como blocos construtores interessantes, uma vez que possuem ligantes cloretos terminais que podem ser substituídos ou precipitados na forma de sal. Contudo, a solubilidade destes compostos ainda parece ser uma barreira a ser superada, tanto para as reações de substituição de ligantes quanto para a cristalização dos produtos de síntese.

A cristalização de três produtos mononucleares, $[\text{LnCl}_2(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**9**), Dy (**10a**) e Er (**11**)), além de um binuclear $[\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{MeOH}$ (**10b**), surge como uma contribuição significativa para o entendimento da química envolvida na formação de complexos binucleares envolvendo o ligante $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$, pois, além do Dy^{III} , nosso grupo de pesquisa também obteve complexos desta natureza com Ti^{III} , V^{III} e Cr^{III} .

A partir das medidas magnéticas realizadas nos produtos **10a** e **10b**, foi possível verificar a existência de relaxação lenta da magnetização, o que conferiu a eles o comportamento de SIM e SMM, respectivamente. Além disso, a obtenção do produto mononuclear **10a** foi fundamental para o cálculo da constante de acoplamento de troca ferromagnética entre os centros de Dy^{III} em **10b**.

Nas reações de precipitação de sal para a obtenção de um complexo axial bis-quelato do tipo “ $\text{Ln}(\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}})_2$ ”, a elevada solubilidade dos produtos de reação nos solventes utilizados tem dificultado, até o momento, a cristalização de um produto de síntese. Ajustes na estrutura do ligante tripédico e na natureza do agente precipitante poderão serão realizados posteriormente na tentativa de modular a solubilidade do complexo em solventes que favoreçam a cristalização do produto desejado.

Nas tentativas de preparação de um complexo heterometálico do tipo “ $\text{Fe}_3\{\text{Gd}(\text{L}^{\text{Et}})_2\}(\text{dpm})_6$ ” (sistemas *star-shaped*), foi verificada somente a formação da espécie homometálica “ Fe_4 ”. Em outras palavras, este sistema continua sendo bastante desafiador do ponto de vista sintético.

Já as tentativas de obtenção de compostos do tipo “ $[\text{M}(\mu\text{-ox})_3\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_3]$ ” ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$ ou Co ; $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}$ ou Dy), nos quais os íons Ln^{III} ocupariam as posições periféricas do agregado tetranuclear, mostraram-se promissoras mas demandam a continuidade dos experimentos e testes de condição de reação. Apesar disso, a partir destas reações foram obtidos complexos inéditos na literatura, como é o caso do $[\text{Gd}(\text{bbpen})\text{Cl}]$ (**15**) e da série $[\{\text{Ln}(\text{bbpen})\}_2(\mu\text{-$

ox)]·4MeOH·4H₂O (Ln = Gd (**20**) e Dy (**21**)). Os dois compostos binucleares foram inicialmente obtidos indiretamente por reação entre o produto **15** e os complexos K₃[M(ox)₃], mas posteriormente foram preparados de forma racional com bons rendimentos de reação.

Por fim, o desenvolvimento deste trabalho de tese proporcionou uma contribuição muito significativa no nosso grupo de pesquisa, pois havia uma demanda inicial por materiais de partida anidros de lantanídeo(III) de fácil obtenção para que os experimentos pudessem ser conduzidos em atmosfera inerte. Além disso, neste documento estão relatados e discutidos, pela primeira vez no nosso grupo, os espectros de RPE de compostos de gadolínio(III), possibilitando o enriquecimento de trabalhos futuros. A obtenção dos produtos **20** e **21** inaugura uma possível linha de pesquisa dentro do grupo, pois há a possibilidade de preparação de complexos isoestruturais com térbio(III) e európio(III), que podem ser interessantes em estudos de fotoluminescência.

CAPÍTULO 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KNOBEL, M. Aplicações do magnetismo. **Ciência hoje**, v. 36, p. 18-36, 2005.
2. CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Berlim: Springer, 1986. 328p.
3. CORONADO, E. and DUNBAR, K. R. Preface for the Forum on Molecular Magnetism: The Role of Inorganic Chemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p. 3293-3295, 2009.
4. SESSOLI, R., TSAI, H.-L., SCHAKE, A. R., WANG, S., VICENT, J. B., FOLTING, K., GATTESCHI, D., CHRISTOU, G. and HENDRICKSON, D. High-Spin Molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 1804-1816, 1993.
5. LIS, T. Preparation, Structure and Magnetic Properties of a Dodecanuclear Mixed-Valence Manganese Carboxylate. **Acta Crystallographica Section B**, v. B36, p. 2042-2046, 1980.
6. CHRISTOU, G., GATTESCHI, D., HENDRICKSON, D. and SESSOLI, R. Single-Molecule Magnets. **MRS Bulletin**, v. 25, p. 66-71, 2000.
7. GUEDES, G. P., ALLÃO, R. A., MERCANTE, L. A., VAZ, M. G. F. and NOVAK, M. A. Compostos magnéticos moleculares - O desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados. **Química Nova**, v. 33, p. 1756-1764, 2010.
8. GATTESCHI, D., SESSOLI, R. and VILLAIN, J. **Molecular Nanomagnets**. New York: Oxford University Press Inc., 2006. 395p.
9. GIMÉNEZ-LÓPEZ, M. D. C., MORO, F., LA TORRE, A., GÓMEZ-GARCÍA, C. J., BROWN, P. D., SLAGEREN, J. V. and KHLOBYSTOV, A. N. Encapsulation of single-molecule magnets in carbon nanotubes. **Nature Communications**, v. 2, p. 407-412, 2011.
10. GOSWAMI, S., MONDAL, A. K. and KONAR, S. Nanoscopic molecular magnets. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 2, p. 687-712, 2015.
11. BOGANI, L. and WERNSDORFER, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. **Nature Materials**, v. 7, p. 179-18, 2008.
12. SESSOLI, R. and GATTESCHI, D. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, p. 268-297, 2003.
13. CHANDRASEKHAR, V., KALITA, P. and DEY, A. Lanthanide(III)-Based Single-Ion Magnets. **ACS Omega**, v. 3, p. 9462-9475, 2018.
14. INSTITUTO DE FÍSICA DA USP. Eletricidade e Magnetismo: Histerese. Disponível em: http://efisica.if.usp.br/eletricidade/basico/campo_magnetico/histerese/. Acesso em 17/01/2019.

15. COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. 280p.
16. ZHANG, H., ZHANG, X. and MA, J. Chemical Bonding Characteristics of Lanthanide Complexes: A Case of Valence Study. **Advanced Materials Research**, v. 634-638, p. 3-6, 2013.
17. LAYFIELD, R. A. and MURUGESU, M. **Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism**. Wiley -VCH, 2015. 368p.
18. RINEHART, J. D. and LONG, J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. **Chemical Science**, p. 2078-2085, 2011.
19. TANG, J. and ZHANG, P. **Lanthanide Single-Molecule Magnets**. Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, 2015.
20. ISHIKAWA, N., SUGITA, M., ISHIKAWA, T., KOSHIHARA, S. and KAIZU, Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 8694-8695, 2003.
21. ZHANG, P., ZHANG, L., WANG, C., XUE, S., LIN, S.-Y. and TANG, J. Equatorially Coordinated Lanthanide Single Ion Magnets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 4484-4487, 2014.
22. GOODWIN, C. A. P., ORTU, F., RETA, D., CHILTON, N. F. and MILLS, D. P. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. **Nature**, v. 548, p. 439-442, 2017.
23. GUO, F.-S., DAY, B. M., CHEN, Y.-C., TONG, M.-L., MANSIKKAMÄKI, A. and LAYFIELD, R. A. A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, p. 11445-11449, 2017.
24. WOODRUFF, D. N., WINPENNY, R. E. P. and LAYFIELD, R. A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 5110-5148, 2013.
25. SAÑUDO, E. C. and PIQUER, L. R. Heterometallic 3d-4f single-molecule magnets. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 8771-8780, 2015.
26. MATSUMOTO, N., OGAWA, Y., SUNATSUKI, Y., IKUTA, Y. and KIDO, T. Nature of Copper(II)-Lanthanide(III) Magnetic Interactions and Generation of a Large Magnetic Moment with Magnetic Anisotropy of 3d-4f Cyclic Cylindrical Tetranuclear Complexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LLn}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$, (H_3L = 1-(2-Hydroxybenzamido)-2-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)ethane and Hhfac = Hexafluoroacetylacetone, Ln^{III} = Eu, Gd, Tb, Dy). **Inorganic Chemistry**, v. 42, p. 398-408, 2003.
27. MROZINSKI, J., POCHABA, A., RE, N., MATSUMOTO, N., KIDO, T. and OSA, S. Tetranuclear 3d-4f Single Molecule Magnet: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 420-421, 2004.

28. TONG, M.-L., CHEN, X.-M., CHIBOTARU, L. F., UNGUR, L., POWELL, A. K., MEREAERE, V., CHEN, Y.-C., WU, J.-Y. and LIU, J.-L. A Heterometallic Fe^{II}-Dy^{III} Single-Molecule Magnet with a Record Anisotropy Barrier. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, p. 12966-12970, 2014.
29. GUO, Y., GUO, Y.-N., CLÉRAE, R., TANG, J., GAMEZ, P. and XU, G.-F. M^{III}Dy₃^{III} (M = Fe^{III}, Co^{III}) Complexes: Three-Blade Propellers Exhibiting Slow Relaxation of Magnetization. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 5693-5698, 2012.
30. CHAUDHURI, P., KATAEV, V., BÜCHNER, B. and KLAUSS, H. Tetranuclear complexes in molecular magnetism: Targeted synthesis, high-field EPR and pulsed-field magnetization. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 2261-2285, 2009.
31. BARRA, A. L., CANESCHI, A., CORNIA, A., BIANI, F. F. D. and GATTESCHI, D. Single-Molecule Magnet Behavior of a Tetranuclear Iron(III) Complex. The Origin of Slow Magnetic Relaxation in Iron(III) Clusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 5302-5310, 1999.
32. STUMPF, H., OUAHAB, L., PEI, Y., GRANDJEAN, D. and KAHN, O. A Molecular-Based Magnet with a Fully Interlocked Three-Dimensional Structure. **Science**, v. 261, p. 447-449, 1993.
33. PARDO, E., RUIZ-GARC, R., CANO, J., OTTENWAELDER, X., LESCOUËZEC, R., JOURNAUX, Y., LLORET, F. and JULVE, M. Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. **Dalton Transactions**, v. 21, p. 2780-2805, 2008.
34. GATTESCHI, D., SESSOLI, R. and CORNIA, A. Single-molecule magnets based on iron(III) oxo clusters. **Chemical Communications**, p. 725-732, 2000.
35. MANNINI, M., PINDEIDER, F., SAINCTAVIT, P., DANIELI, C., OTERO, E., SCIANCALEPORE, C., TALARICO, A. M., ARRIO, M. A., CORNIA, A. and GATTESCHI, D. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. **Nature Materials**, v. 8, p. 194-197, 2009.
36. MANNINI, M., PINDEIDER, F., DANIELI, C., TOTTI, F., SORACE, L., SAINCTAVIT, P., ARRIO, M. A., OTERO, E., JOLY, L., CEZAR, J. C., CORNIA, A. and SESSOLI, R. Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. **Nature**, v. 468, p. 417-421, 2010.
37. TANCINI, E., RODRIGUEZ-DOUTON, M. J., SORACE, L., BARRA, A. L., SESSOLI, R. and CORNIA, A. Slow Magnetic Relaxation from Hard-Axis Metal Ions in Tetranuclear Single-Molecule Magnets. **Chemistry A European Journal**, v. 16, p. 10482-10493, 2010.
38. TOTARO, P., WESTRUP, K. C. M., BOULON, M., NUNES, G. G., BACK, D. F., BARISON, A., CIATTINI, S., MANNINI, M., SORACE, L., SOARES, J. F., CORNIA, A. and SESSOLI, R. A new approach to the synthesis of heteronuclear propeller-like single molecule magnets. **Dalton Transactions**, p. 4416-4426, 2013.

39. WESTRUP, K. C. M., BOULON, M., TOTARO, P., NUNES, G. G., BACK, D. F., BARISON, A., JACKSON, M., PAULSEN, C., GATTESCHI, D., SORACE, L., CORNIA, A., SOARES, J. F. and SESSOLI, R. Adding Remnant Magnetization and Anisotropic Exchange to Propeller-like Single-Molecule Magnets through Chemical Design. **Chemistry A European Journal**, p. 13681 – 13691, 2014.
40. SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. and BRYCE, D. L. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th. New York: John Wiley & Sons, 2005. 502p.
41. SHELDRICK, G. M. SHELXS-2013: Program for Crystal Structure Solution. **Germany: University of Göttingen**, 2013.
42. SHELDRICK, G. M. SHELXS-2013: Program for Crystal Structure Refinement. **Germany: University of Göttingen**, 2013.
43. SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. A64, p. 112-122, 2008.
44. FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, p. 849-854, 2012.
45. STOLL, S. and SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, p. 42-55, 2006.
46. TEWELDEMEDHIN, Z. S., FULLER, R. L. and GREENBLATT, M. Magnetic Susceptibility Measurements of Solid Manganese Compounds with Evan's Balance. **Journal of Chemical Education**, v. 73, p. 906, 1996.
47. WOOLCOCK, J. and ZAFAR, A. Microscale techniques for determination of magnetic susceptibility. **Journal of Chemical Education**, v. 69, p. A176, 1992.
48. KAHN, O. **Molecular Magnetism**. Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft, 1993. 200p
49. COLE, R. H. and COLE, K. S. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341-351, 1941.
50. MYDOSH, J. A., DUYNEVELDT, A. J. V., WIJN, H. W. D., ARTS, A. F. M. and DEKKER, C. Activated dynamics in a two-dimensional Ising spin glass: $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$. **Physical Review B**, v. 40, p. 11243-11251, 1989.
51. PERRIN, D. D. and ARMAREGO, W. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. 4th. Butterworth-Heinemann, 1997. 544p.
52. LE GALL, F., BIANI, F. F. D., CANESCHI, A., CINELLI, P., CORNIA, A., FABRETTI, A. C. and GATTESCHI, D. Synthesis, crystal structures and magnetic characterization of four β -diketonate-alkoxide iron(III) dimers. Dependence of the magnetic properties on geometrical and electronic parameters. **Inorganica Chimica Acta**, v. 262, p. 123-132, 1997.

53. WU, C. S., ROSSMAN, G. R., GRAY, H. B., HAMMOND, G. S. and SCHUGAR, H. J. Chelates of β -Diketones. VI. Synthesis and Characterization of Dimeric Dialkoxo-Bridged Iron(III) Complexes with Acetylacetone and 2,2,6,6-Tetramethylheptane-3,5-dione (HDPM) **Inorganic Chemistry**, v. 11, p. 990-994, 1972.
54. BATISTA, A. A., HORNER, M., NASCIMENTO, O. R., MASCARENHAS, P. Y., CECCATO, A. S., VENCATO, I., ERTHAL, S. M. D. and NEVES, A. Synthesis, crystal structure, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of the new manganese(III) complex $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BBPEN})][\text{PF}_6]$ [H_2BBPEN = *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-*N,N'*-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine]. **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 4749-4755, 1992.
55. ZAÏM, A., NOZARY, H., GUÉNÉE, L., BESNARD, C., LEMONNIER, J.-F., PETOUD, S. and PIGUET, C. N-Heterocyclic Tridentate Aromatic Ligands Bound to $[\text{Ln}(\text{hexafluoroacetylacetonate})_3]$ Units: Thermodynamic, Structural, and Luminescent Properties. **Chemistry A European Journal**, v. 18, p. 7155-7168, 2012.
56. TENG, H.-L., LUO, Y., WANG, B., ZHANG, L., NISHIURA, M. and HOU, Z. Synthesis of Chiral Aminocyclopropanes by Rare-Earth-Metal-Catalyzed Cyclopropene Hydroamination. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p. 15406-15410, 2016.
57. WEIDNER, V. L., BARGER, C. J., DELFERRO, M., LOHR, T. L. and MARKS, T. J. Rapid, Mild, and Selective Ketone and Aldehyde Hydroboration/Reduction Mediated by a Simple Lanthanide Catalyst. **ACS Catalysis**, v. 7, p. 1244-1247, 2017.
58. LIU, J., CHEN, Y.-C., LIU, J.-L., VIERU, V., UNGUR, L., JIA, J.-H., CHIBOTARU, L. F., LAN, Y., WERNSDORFER, W., GAO, S., CHEN, X.-M. and TONG, M.-L. A Stable Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnet with a Record Magnetization Reversal Barrier over 1000 K. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, p. 5441-5450, 2016.
59. PEPPARD, D. F., MASON, G. W. and HUCHER, I. Stability constants of certain lanthanide(III) and actinide(III) chloride and nitrate complexes. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 24, p. 881-888, 1962.
60. WILLEY, G. R., WOODMAN, T. J. and DREW, M. G. B. Lanthanide(III)chloride-tetrahydrofuran solvates: structural patterns within the series $\text{LnCl}_3(\text{thf})_n$, where $n = 2, 3, 3.5$ and 4: crystal and molecular structures of $[\text{PrCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2]_n$, $[\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thf})]_n$ and $\text{GdCl}_3(\text{thf})_4$. **Polyhedron**, v. 16, p. 3385-3393, 1997.
61. DEACON, G. B., FENG, T., JUNK, P. C., SKELTON, B. W., SOBOLEV, A. N. and WHITE, A. H. Preparation and X-Ray crystal structures of tetrahydrofuran-complexed rare earth chlorides - a structural rich series. **Australian Journal Chemistry**, v. 51, p. 75-89, 1998.

62. MISRA, S. N., MISRA, T. N. and MEHROTRA, R. C. Organic compounds of lanthanide elements - III Alcoholates of lanthanum and cerium(III) chlorides. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 27, p. 105-113, 1965.
63. BULGAKOV, R. G., KULESHOV, S. P., ZUZLOV, A. N., MULLAGALEEV, I. R., KHALILOV, L. M. and DZHEMILEV, U. M. Dehydration of $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}$, Nd , Dy) in the reaction with $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, Et_3Al , Et_2AlCl , EtAlCl_2 and formation of the complexes $\text{LnCl}_3 \cdot 3(\text{BuO})_3\text{PO}$. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 636, p. 56-62, 2001.
64. TAYLOR, M. D. Preparation of Anhydrous Lanthanum Halides. **Chemical Reviews**, v. 62, p. 503-511, 1962.
65. DEACON, G. B., EVANS, D. J. and JUNK, P. C. New Variations on the $\text{LnCl}_3(\text{L})_n$ (L = tetrahydrofuran or 1,2-dimethoxyethane) Structural Theme - $\text{NdCl}_3(\text{dme})_2$ and $\text{YbCl}_3(\text{thf})_{3.5}$. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 628, p. 2033-2036, 2002.
66. WILLEY, G. R., ARIS, D. R. and ERRINGTON, W. Halide abstraction from Pr(III) chloride by Sn(IV) : formation and crystal structures of $[\text{Pr}(\text{MeCN})_9][\text{SnCl}_5(\text{THF})]_{2.5}[\text{SnCl}_5(\text{MeCN})]_{0.5}$, $[\text{Pr}(\text{MeCN})_9][\text{SnCl}_5(\text{MeCN})]_3$ and $[\text{PrCl}_2(\text{THF})_5][\text{SnCl}_5(\text{THF})]$: identification of structural isomers of the nine coordinate $[\text{Pr}(\text{MeCN})_9]^{3+}$ cation. **Inorganica Chimica Acta**, v. 318, p. 97-102, 2001.
67. NIEMEYER, M. 1,2-Dimethoxyethane and Tetrahydrofuran Complexes of Rare-Earth Metal Nitrates. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 632, p. 1449-1456, 2006.
68. MERBACH, A., PITTELOUD, M. N. and JACCARD, P. Composés d'addition des chlorures de terres rares avec le méthanol, l'éthanol et le propanol-2. Préparations, solubilités et réactions de transsolvatation. **Helvetica Chimica Acta**, v. 55, p. 44-52, 1972.
69. HINE, J. and KLUEPPEL, A. W. Structural effects on rates and equilibria. XVII. Thermodynamic stability of ortho esters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, p. 2924-2929, 1974.
70. CHEN, J. and FRITZ, J. S. Gas chromatographic determination of water after reaction with triethyl orthoformate. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 2016-2020, 1991.
71. NUNES, G. G., BOTTINI, R. C. R., REIS, D. M., CAMARGO, P. H. C., EVANS, D. J., HITCHCOCK, P. B., LEIGH, G. J., SA, E. L. and SOARES, J. F. New Fe^{II} starting materials: preparation, characterisation and structural features of iron halide complexes with alcohol ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, p. 1219-1228, 2004.
72. CORDES, E. H. and BULL, H. G. Mechanism and Catalysis for Hydrolysis of Acetals, Ketals and Ortho Esters. **Chemical Reviews**, v. 74, p. 581-603, 1973.
73. ANFANG, S., KARL, M., FAZA, N., MASSA, W., MAGULL, K. and DEHNICKE, K. Syntheses and Crystal Structures of the Rare-Earth Complexes $[\text{La}_{12}(\text{thf})_5]^+ \text{I}_3^-$,

[SmCl₃(thf)₄], [ErCl₂(thf)₅]⁺ [ErCl₄(thf)₂]⁻, [ErCl₃(dme)₂], and [Na(18-Crown-6)(thf)₂]⁺[YBr₄(thf)₂]⁻. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 623, p. 1425-1432, 1997.

74. EVANS, W. J., SHREEVE, J. L., ZILLER, J. W. and DOEDENS, R. Structural Diversity in Solvated Lanthanide Halide Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 52, p. 576-585, 1995.

75. SOBOTA, P., UTKO, J. and SZAFERT, S. Ionization of YCl₃ in tetrahydrofuran. Crystal structures of the [*trans*-YCl₂(thf)₅][*trans*-YCl₄(thf)₂] salt and polymeric [YCl₃.2thf] compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 33, p. 5203-5206, 1994.

76. JOHNSON, K. R. D., CÔTÉ, A. P. and HAYES, P. G. Four-coordinate erbium organometallic and coordination complexes: Synthesis and structure. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 695, p. 2747-2755, 2010.

77. WILLEY, G. R., MEEHAN, P. R., WOODMAN, T. J. and DREW, M. G. B. Identification of the dysprosium(III) chloride solvate DyCl₃(thf)_{3.5}: crystal of the ion pair [*trans*-DyCl₂(thf)₅][*trans*-DyCl₄(thf)₂]. **Polyhedron**, v. 16, p. 623-627, 1997.

78. PETRICEK, S. CCDC 719082. **Acta Chimica Slovenica**, v. 56, p. 426-426, 2009.

79. BAISCH, U., DELL'AMICO, D. B., CALDERAZZO, F., CONTI, R., LABELLA, L., MARCHETTI, F. and QUADRELLI, E. A. The mononuclear and dinuclear dimethoxyethane adducts of lanthanide trichlorides [LnCl₃(dme)₂]_n, n = 1 or 2, fundamental starting materials in lanthanide chemistry: preparation and structures. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, p. 1538-1548, 2004.

80. MACRAE, C. F., BRUNO, I. J., CHISHOLM, J. A., EDINGTON, P. R., MCCABE, P., PIDCOCK, E., RODRIGUEZ-MONGE, L., TAYLOR, R., VAN DE STREEK, J. and WOOD, P. A. *Mercury CSD 2.0* - new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, p. 466-470, 2008.

81. PAJEROWSKI, D. M., LI, Q., HYUN, J., DENNIS, C. L., PHELAN, D., YAN, P., CHEN, P. and LI, G. Chloride-bridged, defect-dicubane {Ln₄} core clusters: syntheses, crystal structures and magnetic properties. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 11973-11980, 2014.

82. MATHUR, S., SHEN, H., LECERF, N., KJEKSHUS, A., FJELLVAG, H. and GOYA, G. F. Nanocrystalline Orthoferrite GdFeO₃ from a Novel Heterobimetallic Precursor. **Advanced Materials**, v. 14, p. 1405-1409, 2002.

83. YANOVSKY, A. I., STARIKOVA, Z. A., TUREVSKAYA, E. P., TUROVA, N. Y., PISAREVSKY, A. P. and STRUCHKOV, Y. T. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 1248, 1996.

84. SCHÄFER, M. and HERBST-IRMER, R. Di-μ-chloro-bis[dichlorotris(2-propanol)cerium(III)] at 153 K. **Acta Crystallographica**, v. C50, p. 1256-1258, 1994.

85. VAUGHN, S. A., SEVERANCE, R. C., SMITH, M. D. and LOYE, H.-C. Z. Crystal growth and structural motifs of luminescent $\text{PrCl}_3\cdot\text{ROH}$ complexes: Molecular adducts and 1-D chains of tetradecanuclear rings. **Solid State Sciences**, v. 14, p. 1343-1348, 2012.
86. ZHONGSHENG, J., SHENGLONG, W. and FUSONG, W. The Crystal and Molecular Structure of Neodymium Chloride Isopropyl Alcohol Complex. **Chemical Journal of Chinese Universities**, v. 6, p. 735-737, 1985.
87. Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College. Database of Ionic Radii, Disponível em: <<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>>. Acesso em: 31/05/2018.
88. WILLEY, G. R., WOODMAN, T. J., DREWB, M. G. B., WOODMAN, T. J. and DREW, M. G. B. Lanthanide(III)chloride-tetrahydrofuran solvates: structural patterns within the series $\text{LnCl}_3(\text{THF})_n$, where $n = 2, 3, 3.5$ and 4 : crystal and molecular structures of $[\text{PrCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{THF})_2]_n$, $[\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})]_n$ and $\text{GdCl}_3(\text{THF})_4$. **Polyhedron**, v. 16, p. 3385-3393, 1997.
89. WENQI, C., ZHONCSHENG, J. I. N., YAN, X., YUGUO, F. A. N. and GUANGDI, Y. Crystal Structure of $\text{NdCl}_3\cdot 4\text{THF}$ and its Catalytic Activity in Polymerization of Diene. **Inorganica Chimica Acta**, v. 130, p. 125-129, 1987.
90. ANFANG, S., KARL, M., FAZA, N., MASSA, W., MAGULL, J. and DEHNICKE, K. Syntheses and Crystal Structures of the Rare-Earth Complexes $[\text{La}_{12}(\text{THF})_5]^+\text{I}_3^-$, $[\text{SmCl}_3(\text{THF})_4]$, $[\text{ErCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{ErCl}_4(\text{THF})_2]^-$, $[\text{ErCl}_3(\text{DME})_2]$, and $[\text{Na}(18\text{-Crown-6})(\text{THF})_2]^+[\text{YBr}_4(\text{THF})_2]^-$. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 623, p. 1425-1432, 1997.
91. LIN, S.-H., DONG, Z.-C., HUANG, J.-S., ZHANG, Q.-E. and LU, J.-X. Structure of Trichlorotetrakis(tetrahydrofuran)europium (III). **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 53369, p. 426-427, 1991.
92. PENNINGTON, W. T. DIAMOND - Visual Crystal Structure. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 1028-1029, 1999.
93. PUTZ, H. and BRANDENBURG, K. Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization. **Crystal Impact**, 102, 53227 Bonn, Germany.
94. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. Sixth Edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 416p.
95. KERIM, F. M. A., ALY, H. F. and EL-AGRAMY, A. Infrared absorption spectra of some lanthanide acetylacetonate complexes. **Proceedings of the Indian Academy Of Science, Section A**, v. 85, p. 559-566, 1977.
96. EDELSTEIN, N. M. and SPENCER, B. Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Erbium(III), Dysprosium(III), and Gadolinium(III) in Yttrium and Lanthanum Hydrides. **Inorganic Chemistry**, v. 20, p. 2736-2737, 1981.

97. SCHELTER, E. J., KIKKAWA, J. M., NAKAMARU-OGISO, E., CARROLL, P. J., DEGREGORIO, P. T., MAHONEY, B. D. and WILLIAMS, U. J. A comparison of the effects of symmetry and magnetoanisotropy on paramagnetic relaxation in related dysprosium single ion magnets. **Chemical Communications**, v. 48, p. 5593-5595, 2012.
98. GRECH, E., BRZEZINSKI, B., PRZYBYLSKI, P., KOŁODZIEJ, B., TYPEK, J., KACZMAREK, S. M. and LENIEC, G. FT-IR, ESI and EPR studies of a Dy(III) Schiff base podand complex. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 1355-1359, 2009.
99. SZYCZEWSKI, A., KRZYMINIEWSKI, R., LIS, S., PIETRZAK, J. and ELBANOWSKI, M. EPR STUDY OF SELECTED GADOLINIUM COMPLEXES: β -DIKETONATES AND POLYCARBOXYLATES. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 45, p. 935-938, 1995.
100. PASCUTA, P. and CULEA, E. Effect of gadolinium ions on the structure and magnetic properties of zinc-borate glasses and glass ceramics. **Journal of Material Science**, v. 47, p. 2345-2351, 2012.
101. ABRAGAM, A. and BLEANEY, B. **Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**. Oxford University Press; Reprint edition, 2012. 944p.
102. BRODBECK, C. M. and ITON, L. E. The EPR spectra of Gd^{3+} and Eu^{2+} in glassy systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, p. 4285-4299, 1985.
103. MISRA, S. K. and SHARP, G. R. EPR of Gd^{3+} in trichloride hexahydrates of Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb, and systematics of spin Hamiltonian parameters in rare-earth trichloride hexahydrates. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 10, p. 897-904, 1977.
104. BUT, S., KRUCZYNSKI, Z., LIS, S. and SZYCZEWSKI, A. EPR study of sandwiched gadolinium(III) complexes with polyoxometalates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 341, p. 307-311, 2002.
105. WEIL, J. A. and BOLTON, J. R. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**. Segunda Edição. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007. 678
106. BOREL, A., TÓTH, É., HELM, L., JÁNOSSY, A. and MERBACH, A. E. EPR on aqueous Gd^{3+} complexes and a new analysis method considering both line widths and shifts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, p. 1311-1317, 2000.
107. CHEN, Q., CHANG, Y. and ZUBIETA, J. Synthesis and structural characterization of the yttrium(III)-polyalcohol complexes: $[Y\{(HOCH_2)_3CH_3\}Cl_2]Cl \cdot MeOH$, $[Y\{(HOCH_2)_3CN(CH_2CH_2OH)_2\}Cl_2(MeOH)]Cl$ and $[Y(HOCH_2)_3CCH_3]_2(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 258, p. 257-262, 1997.
108. FAY, R. C., HOFFMANN, R. and BURDETT, J. K. Eight-Coordination. **Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 2553-2568, 1978.

109. GREGÓRIO, T., GIESE, S. O. K., NUNES, G. G., SOARES, J. F. and HUGHES, D. L. Crystal structures of two mononuclear complexes of terbium(III) nitrate with the tripodal alcohol 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane. **Acta Crystallographica**, v. E73, p. 278-285, 2017.
110. GALE, P. A. and STEED, J. W. **Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials**. Oxford: Wiley-Blackwell, 2012. 4014p.
111. POMBEIRO, A. J. L., DA SILVA, M. F. C. G., KOPYLOVICH, M. N. and MAHMUDOV, K. T. Non-covalent interactions in the synthesis of coordination compounds: Recent advances. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 345, p. 54-72, 2017.
112. TONG, M.-L., RUIZ, E., ARAVENA, D., GÓMEZ-COCA, S., LIN, W.-Q., LIU, J.-L. and LENG, J.-D. Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental and theoretical study. **Chemical Communications**, v. 49, p. 9341-9343, 2013.
113. TONG, M.-L., GUO, F.-S., CHIBOTARU, L. F., UNGUR, L., ZHENG, Y.-Z., LIU, J.-L. and LENG, J.-D. Relaxations in heterolanthanide dinuclear single-molecule magnets. **Chemical Communications**, v. 49, p. 158-160, 2013.
114. PERLEPES, S. P., ESCUER, A., PSYCHARIS, V., RAPTOPOULOU, C. P., SAKELLAKOU, S.-M., MAYANS, J. and MYLONAS-MARGARITIS, I. Using the Singly Deprotonated Triethanolamine to Prepare Dinuclear Lanthanide(III) Complexes: Synthesis, Structural Characterization and Magnetic Studies. **Magnetochemistry**, v. 3, p. 1-18, 2017.
115. KRITIKOS, M., MOUSTIAKIMOV, M., WIJK, M. and WESTIN, G. Synthesis, structure and characterisation of $\text{Ln}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$ with $\text{Ln} = \text{Nd}$, Gd or Er . **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 1931-1938, 2001.
116. DANIELE, S., HUBERT-PFALZGRAF, L. G., HITCHCOCK, P. B. and LAPPERT, M. F. Thermal condensation of trinuclear lanthanide butoxides. Molecular structure of $\text{La}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_4(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{O}^t\text{Bu})_5$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 3, p. 218-220, 2000.
117. ACCORSI, S., BARRA, A.-L., CANESCHI, A., CHASTANET, G., CORNIA, A., FABRETTI, A. C., GATTESCHI, D., MORTALO, C., OLIVIERI, E., PARENTI, F., ROSA, P., SESSOLI, R., SORACE, L., WERNSDORFER, W. and ZOBBI, L. Tuning Anisotropy Barriers in a Family of Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets with an $S = 5$ Ground State. **Journal of American Chemical Society**, v. 128, p. 4742-4755, 2006.
118. LANGFORD, C. H. and GRAY, H. B. **Ligand substitution processes**. New York: W. A. Benjamin, 1966.
119. SAITO, K., KIDO, H. and NAGASAWA, A. Reactivity and Reaction Mechanism of Acetylacetonato complexes of Tervalent Metal Ions in Solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 100, p. 427-452, 1990.

120. CORNIA, A., SESSOLI, R., LUZON, J., BOULON, M., NAVA, A. and RIGAMONTI, L. Experimental and Theoretical Studies on the Magnetic Anisotropy in Lanthanide(III)-Centered Fe₃Ln Propellers. **Chemistry A European Journal**, v. 21, p. 12171-12180, 2015.
121. MURRAY, K. S., MOUBARAKI, B., LANGLEY, S. K. and CHILTON, N. F. Synthesis, structural and magnetic studies of an isostructural family of mixed 3d/4f tetranuclear 'star' clusters. **Chemical Communications**, v. 46, p. 7787-7789, 2010.
122. EVANS, W. J., SEIBEL, C. A. and ZILLER, J. W. Unsolvated Lanthanide Metallocene Cations [(C₅Me₅)₂Ln][BPh₄]: Multiple Syntheses, Structural Characterization, and Reactivity Including the Formation of (C₅Me₅)₃Nd¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6745-6752, 1998.
123. FIELD, D. L., WANG, J., MASTERS, A. F., MASCHMEYER, T., KAY, D. L., JUNK, P. C., JAROSCHIK, F., FORSYTH, C. M. and DEACON, G. B. Accessing Decaphenylmetallocenes of Ytterbium, Calcium, and Barium by Desolvation of Solvent-Separated Ion Pairs: Overcoming Adverse Solubility Properties. **Organometallics**, v. 27, p. 4772-4778, 2008.
124. WOLMERSHAÜSER, G. Z., WEBER, F., SCHMITT, O., DEZEMBER, T. and SITZMANN, H. Metallocenes of Samarium, Europium, and Ytterbium with the Especially Bulky Cyclopentadienyl Ligands C₅H(CHMe₂)₄, C₅H₂(CMe₃)₃, and C₅(CHMe₂)₅. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 626, p. 2241-2244, 2000.
125. VIGUIER, R., SERRATRICE, G., DUPRAZ, A. and DUPUY, C. New Polypodal Polycarboxylic Ligands – Complexation of Rare-Earth Ions in Aqueous Solution. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, p. 1789-1795, 2001.
126. TAKEYA, J., YAMAGISHI, M., KOMEDA, T., ZHANG, Y. F., ISSHIKI, H., ISHIKAWA, N., TAKAISHI, S., KAJIWARA, T., BREEDLOVE, B. K., MIYASAKA, H., YAMASHITA, M., YOSHIDA, Y. and KATOH, K. Direct Observation of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(111) by Using Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy and Thin-Film Field-Effect Transistor Properties of Tb(III)- and Dy(III)-Phthalocyanine Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 9967-9976, 2009.
127. MURUGESU, M., CLÉAC, R., BURCHELL, T. J. and LIN, P.-H. Dinuclear Dysprosium(III) Single-Molecule Magnets with a Large Anisotropic Barrier. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 8848-8851, 2008.
128. WINPENNY, R. E. P., TUNA, F., MCINNES, E. J. L., MURYN, C. A. and BLAGG, R. J. Single Pyramid Magnets: Dy₅ Pyramids with Slow Magnetic Relaxation to 40 K. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 6530-6533, 2011.
129. TONG, M.-L., CHEN, X.-M., CHIBOTARU, L. F., NI, Z.-P., WANG, L.-F., LI, Q.-W., LIU, J., UNGUR, L., LIU, J.-L. and CHEN, Y.-C. Symmetry-Supported Magnetic Blocking at 20 K in Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, p. 2829-2837, 2016.

130. MURUGAVEL, R., RAJARAMAN, G., RAJESHKUMAR, T. and GUPTA, S. K. An air-stable Dy(III) single-ion magnet with high anisotropy barrier and blocking temperature. **Chemical Science**, v. 7, p. 5181-5191, 2016.
131. ZHENG, Y.-Z., WINPENNY, R. E. P., CHILTON, N. F. and DING, Y.-S. On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p. 16071-16074, 2016.
132. GATTESCHI, D. Anisotropic dysprosium. **Nature Chemistry**, v. 3, p. 830, 2011.
133. CHEN, S., YANG, D., WEI, Q., YANG, Q., ZHANG, S., ZHANG, J. and QIAO, S. Field-induced single-molecule magnet (SMM) behavior of dinuclear Dy^{III} system. **Inorganica Chimica Acta**, v. 469, p. 57-65, 2018.
134. SHANMUGAM, M., RAJARAMAN, G., SINGH, S. K., DAS, C., VIGNESH, K. R. and UPAHYAY, A. Influence of the Ligand Field on the Slow Relaxation of Magnetization of Unsymmetrical Monomeric Lanthanide Complexes: Synthesis and Theoretical Studies. **Inorganic Chemistry**, v. 56, p. 14260-14276, 2017.
135. CHEN, J.-L., LIAO, J.-S., LIU, S.-J., ZOU, Z.-G., LIANG, F.-Y. and WEN, H.-R. Mononuclear Dy(III) complex based on bipyridyl-tetrazolate ligand with field-induced single-ion magnet behavior and luminescent properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 79, p. 41-45, 2017.
136. LI, X.-L., LIU, H., SUN, W., XU, H., FENG, X., YANG, F.-L. and GAO, F. Half-sandwich lanthanide crown ether complexes with the slow relaxation of magnetization and photoluminescence behaviors. **Dalton Transactions**, v. 46, p. 1317-1323, 2017.
137. YAGUBSKII, E. B., MIRONOV, V. S., ZORINA, V. L., SIMONOV, S. V., MORGUNOV, R. B., TALANTSEV, A. D., KAZAKOVA, A. V., KOPOTKOV, V. A. and SASNOVSKAYA, V. D. Slow magnetic relaxation in mononuclear complexes of Tb, Dy, Ho and Er with the pentadentate (N₃O₂) Schiff-base dapsc ligand. **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 14883-14893, 2018.
138. STANDLEY, K. J. and VAUGHAN, R. A. **The Phonon Bottleneck. In: Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids. Monographs on Electron Spin Resonance.** Boston: Springer, 1969. 245p.
139. SAKAKI, H. and INOSHITA, T. Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots. **Physica B**, v. 227, p. 373-377, 1996.
140. LI, G., LI, W., LI, Y., AN, G., YAN, P. and YAO, X. Investigation of magneto-structural correlation based on a series of seven-coordinated β -diketone Dy(III) single-ion magnets with C_{2v} and C_{3v} local symmetry. **Dalton Transactions**, v. 47, p. 3976-3984, 2018.
141. ORVIG, C., RETTIG, S. J., LIU, S. and SETYAWATI, I. A. Homotrinnuclear Lanthanide(III) Arrays: Assembly of and Conversion from Mononuclear and Dinuclear Units. **Inorganic Chemistry**, v. 39, p. 496-507, 2000.

142. HUGHES, D. L., SOARES, J. F., NUNES, G. G., RÜDIGER, A. L. and GREGÓRIO, T. Crystal structure of an eight-coordinate terbium(III) ion chelated by *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)ethylenediamine (bbpen²⁻) and nitrate. **Acta Crystallographica E**, v. 71, p. 65-68, 2014.
143. TOTARO, P. Syntheses and characterisations of bimetallic star-shaped single molecule magnets. **Università Degli Studi Firenze**, 2013.
144. LIAO, D.-Z., CHENG, P., YAN, S.-P., TANG, J., CLÉRAC, R., MA, Y., GAMEZ, P., WANG, Q.-L. and XU, G.-F. A promising new route towards single-molecule magnets based on the oxalate ligand. **Chemical Communications**, v. 46, p. 1506-1508, 2010.
145. NG, S.-W., HUO, S.-Z., XIE, S.-Y., WANG, L.-Y., CHEN, J.-L. and FENG, X. A series of homonuclear lanthanide complexes incorporating isonicotinic based carboxylate tectonic and oxalate coligand: structures, luminescent and magnetic properties. **CrystalEngComm**, v. 2014, p. 1334-1343, 2014.
146. CHEN, S., XIE, G., WEI, Q., LIU, X., KE, H. and ZHANG, S. A nine-coordinated dysprosium(III) compound with an oxalate-bridged dysprosium(III) layer exhibiting two slow magnetic relaxation processes. **Chemical Communications**, v. 51, p. 15188-15191, 2015.
147. HUSSAIN, K. A., RAGHAVIAH, P., RAMACHARY, M., RAJU, B. and SARITHA, A. Synthesis, crystal structure and characterization of chiral, three-dimensional anhydrous potassium tris(oxalato)ferrate(III). **Physica B**, v. 407, p. 4208-4213, 2012.
148. BAYLAR, J. M. and JONES, E. M. **Inorganic Synthesis**. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1939. 253p.
149. ALLAKHVERDIEV, S. I., SULEYMAN, I., SHEN, J.-R., CARPENTIER, R., SATOH, K., NISHIHARA, H., TOMO, T., EATON-RYE, J. J., ISALOO, M. A. and NAJAFPOUR, M. M. Water exchange in manganese-based water-oxidizing catalysts in photosynthetic systems: From the water-oxidizing complex in photosystem II to nano-sized manganese oxides. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1837, p. 1395-1410, 2014.
150. SCHWINGEL, E. W., AREND, K., ZARLING, J., NEVES, A. and SZPOGANICZ, B. Protonation equilibrium studies of H₂BBPEN, H₂BBPPN and H₂BBPBN. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 7, p. 31-37, 1996.
151. SCHWINGEL, E. W. ESTUDO DOS EQUILÍBRIOS DE LIGANTES COM NOVAS COMBINAÇÕES DE GRUPOS DOADORES PARA COMPLEXAÇÃO SELETIVA DE ÍONS METÁLICOS. **Universidade Federal de Santa Catarina**, 1996.
152. HARRIS, G. M. and KRISHNAMURTY, K. V. THE CHEMISTRY OF THE METAL OXALATO COMPLEXES. **Chemical Reviews**, v. 61, p. 213-246, 1961.

153. HARRIS, G. M. and KRISHNAMURTY, K. V. Substitution Reactions of Oxalato Complex Ions. II. Kinetics of Aquation of Trisoxalatochromium(III) ion - Solvent Deuterium Isotope Effect. **The Journal of Chemical Physics**, v. 64, p. 346-349, 1960.
154. NEWBURY, R., GROSSMAN, J., OGATA, H. and ADAMSON, A. W. Oxalato Complexes of Co(II) and Co(III). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 6, p. 319-327, 1958.
155. DRECHSEL, S. M., MACHADO, S. P., VENCATO, I., ASSUMPÇÃO, A. M. C., BORTOLUZZI, A. J., NEVES, A. and LANZMASTER, M. Electronic Effects of Electron-Donating and -Withdrawing Groups in Model Complexes for Iron-Tyrosine-Containing Metalloenzymes **Inorganic Chemistry**, v. 45, p. 1005-1011, 2006.
156. ERTHAL, S. M. D. **Síntese e Caracterização de Compostos de Coordenação de Ferro e Manganês como Modelos Bioinorgânicos**. Universidade Federal de Santa Catarina, 1994. 203p.
157. ORVIG, C., RETTIG, S. J. and SETYAWATI, I. A. Cationic iron(III) complex with a hexadentate N_2, N'_2, O_2 -aminopyridylphenolate ligand. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 77, p. 2033-2038, 1999.
158. WEISS, J., NUBER, B., VENCATO, I., ERTHAL, S. M. D., CECCATO, A. S. and NEVES, A. A new N, O -donor hexadentate ligand and its first vanadium(III) complex. **Inorganica Chimica Acta**, v. 187, p. 119-121, 1991.
159. BATISTA, A. A., NASCIMENTO, O. R., PAULUS, H., HAASE, W., GEHRING, S., BUHR, C. E., CECCATO, A. S. and NEVES, A. Synthesis, structure and properties of a new vanadyl-phenolate derivative as a model for the vanadium(IV) transferrins **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 23, p. 1782-1784, 1993.
160. BATISTA, A. A., SOUZA, D. H. F., PANEPUCCI, E. H., NASCIMENTO, O. R., OLIVA, G., BRITO, M. A. D. and NEVES, A. Synthesis, Crystal Structure, Electrochemical and Spectroscopic Properties of $[Ru(bbpen)][PF_6] \cdot H_2O$. Crystal Structure of the H_2bbpen [$H_2bbpen = N, N'$ -bis(2-hydroxybenzyl)- N, N' -bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine]. **Polyhedron**, v. 14, p. 1307-1314, 1995.
161. LLUNELL, M., CASANOVA, D., CIRERA, J., ALEMANY, P. and ALVAREZ, S. **SHAPE, Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. User's Manual**. Departament de Química Física, Departament de Química Inorgànica, and Institut de Química Teòrica i Computacional Universitat de Barcelona, Março de 2013. 35
162. SPEK, A. L. **PLATON SQUEEZE**: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. **Acta Crystallographica**, v. C71, p. 9-18, 2015.
163. COLTHUP, N., DALY, L. and WIBERLEY, S. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3rd. New York: Academic Press Inc., 1990. 547p.

ANEXOS

ANEXO 1. Representação ORTEP com esquema de numeração dos átomos dos produtos isoestruturais

Em todas as estruturas os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50 % da densidade eletrônica em cada átomo.

i. Produto **3** (seção 3.2.1.4):

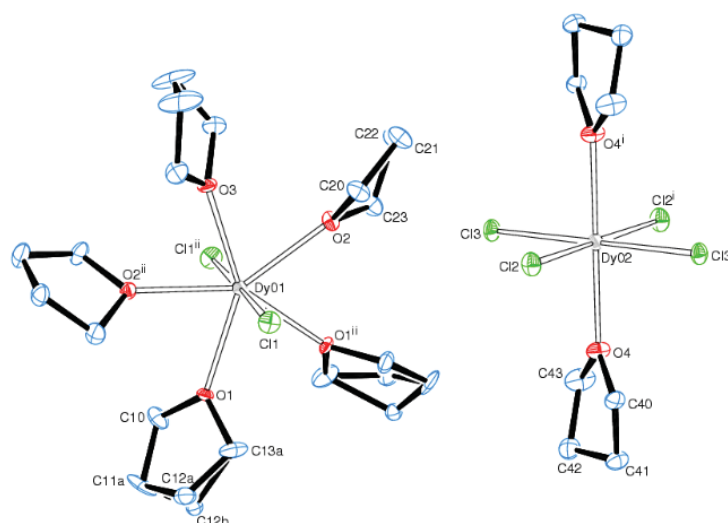
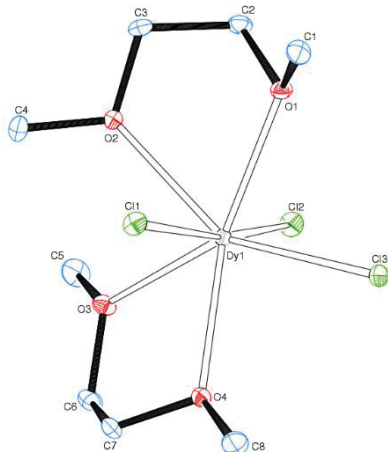


Figura 101 – Representação ORTEP da estrutura do produto **6**.

ii. Produtos **7** e **8** (seção 3.2.1.5):

(a)



(b)

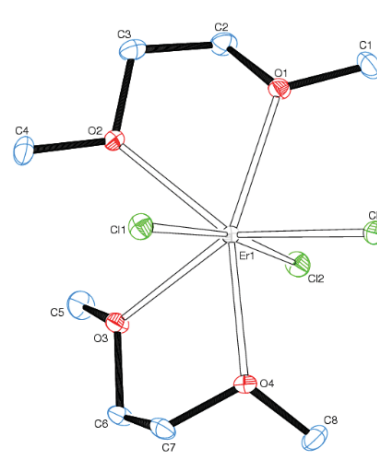
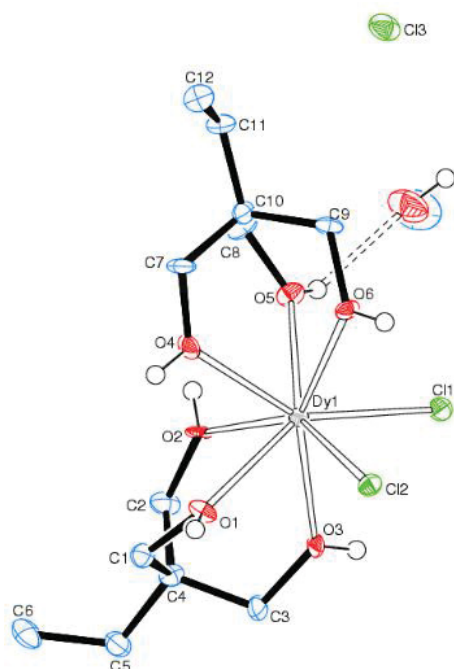


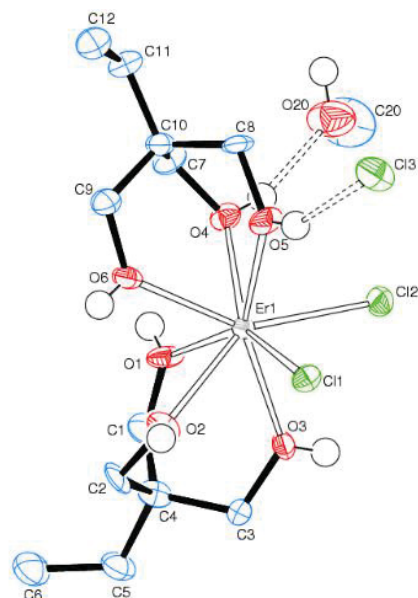
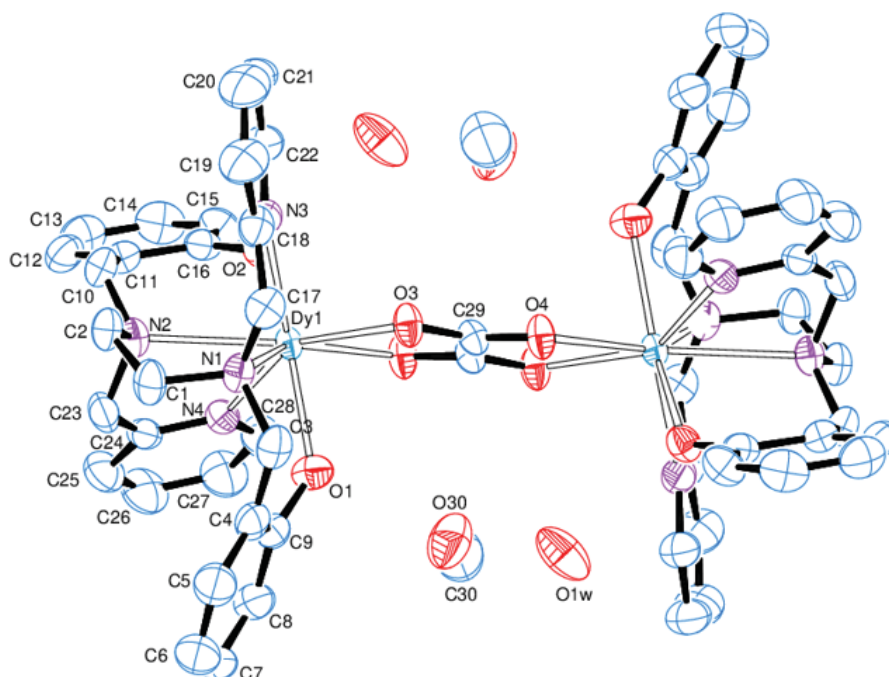
Figura 102 – Representação ORTEP da estrutura dos produtos (a) **7** e (b) **8**.

iii. Produtos **10a** e **11**

(a)



(b)

Figura 103 – Representação ORTEP da estrutura dos produtos (a) **10a** e (b) **11**.iv. Produto **25**Figura 104 – Representação ORTEP da estrutura do produto **25**.

ANEXO 2. Determinação da geometria dos produtos 20 e 25 pelo programa SHAPE

A partir do arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) de cada produto (**20** e **21**), foram selecionadas as coordenadas atômicas do átomo central e dos átomos ligados a ele, as quais foram por sua vez, inseridas no programa SHAPE,¹⁶¹ juntamente com o número de coordenação do íon Ln^{III} em cada unidade [Ln(bbpen)]⁺ do dímero. Em seguida, foram escolhidas as geometrias que mais se aproximam de uma geometria idealizada para o número de coordenação em questão, de modo que o programa fornece valores que se aproximam ou se afastam destas geometrias. Por exemplo, para o produto **20**, cujo número de coordenação é igual a oito, foram selecionadas as geometrias listadas na Tabela 28 a seguir.

Tabela 28 – Geometrias possíveis para um complexo octacoordenado

	Código*	Simetria	Geometria	Tradução
1	OP-8	D _{8h}	<i>Octagon</i>	Octógono
2	HPY-8	C _{7v}	<i>Heptagonal pyramid</i>	Pirâmide heptagonal
3	HBPY-8	D _{6h}	<i>Hexagonal bipyramid</i>	Bipirâmide hexagonal
4	CU-8	O _h	<i>Cube</i>	Cubo
5	SAPR-8	D _{4d}	<i>Square antiprism</i>	Antiprisma quadrado
6	TDD-8	D _{2d}	<i>Triangular dodecahedron</i>	Dodecaedro triangular
7	JGBF-8	D _{2d}	<i>Johnson gyrobifastigium J26</i>	Girobiprisma triangular
8	JETBPY-8	D _{3h}	<i>Johnson elongated triangular bipyramid J14</i>	Bipirâmide triangular alongada
9	JBTPR-8	C _{2v}	<i>Biaugmented trigonal prism J50</i>	Prisma triangular biaumentado
10	BTPR-8	C _{2v}	<i>Biaugmented trigonal prism</i>	Prisma trigonal biaumentado
11	JSD-8	D _{2d}	<i>Snub diphenoid J84</i>	Disfenoide achatado
12	TT-8	T _d	<i>Triakis tetrahedron</i>	Tetraedro triakis
13	ETBPY-8	D _{3h}	<i>Elongated trigonal bipyramid</i>	Bipirâmide trigonal alongada

*Os códigos correspondem às abreviaturas em inglês das geometrias seguidas do número de coordenação. Por exemplo, HPY-8 é Heptagonal Pyramid (número de coordenação: 8).

Os valores fornecidos pelo programa referentes aos desvios das geometrias listadas na tabela são apresentados na Tabela 29. Diante disso, é possível verificar que a geometria antiprismática quadrada (código SAPR-8) é a mais adequada para representar o ambiente em torno dos centros de gadolínio(III) no produto **20**, pois é a que apresenta menor desvio em relação às demais geometrias.

Tabela 29 – Valores dos desvios de geometria para o produto **20**

Código	Valor	Código	Valor
OP-8	29,886	JETBPY-8	28,315
HPY-8	20,995	JBTPR-8	1,997
HBPY-8	15,145	BTPR-8	1,708
CU-8	10,274	JSD-8	3,802
SAPR-8	0,978	TT-8	11,099
TDD-8	2,298	ETBPY-8	24,530
JGBF-8	13,982		

Para o produto **21**, a geometria dos centros de disprósio(III) também é a antiprismática quadrada, cujos valores de desvio de geometria estão listados na Tabela 30 a seguir:

Tabela 30 – Valores dos desvios de geometria para o produto **21**

Código	Valor	Código	Valor
OP-8	29,670	JETBPY-8	28,212
HPY-8	21,226	JBTPR-8	1,911
HBPY-8	15,597	BTPR-8	1,696
CU-8	10,513	JSD-8	3,733
SAPR-8	0,938	TT-8	11,347
TDD-8	2,276	ETBPY-8	24,360
JGBF-8	14,236		

ANEXO 3. Modos vibracionais para um anel benzênico monosubstituído

As frequências, expressas em cm^{-1} , podem variar em até 30 cm^{-1} , exceto para os modos desenhados na última linha, que são sensíveis aos substituintes.

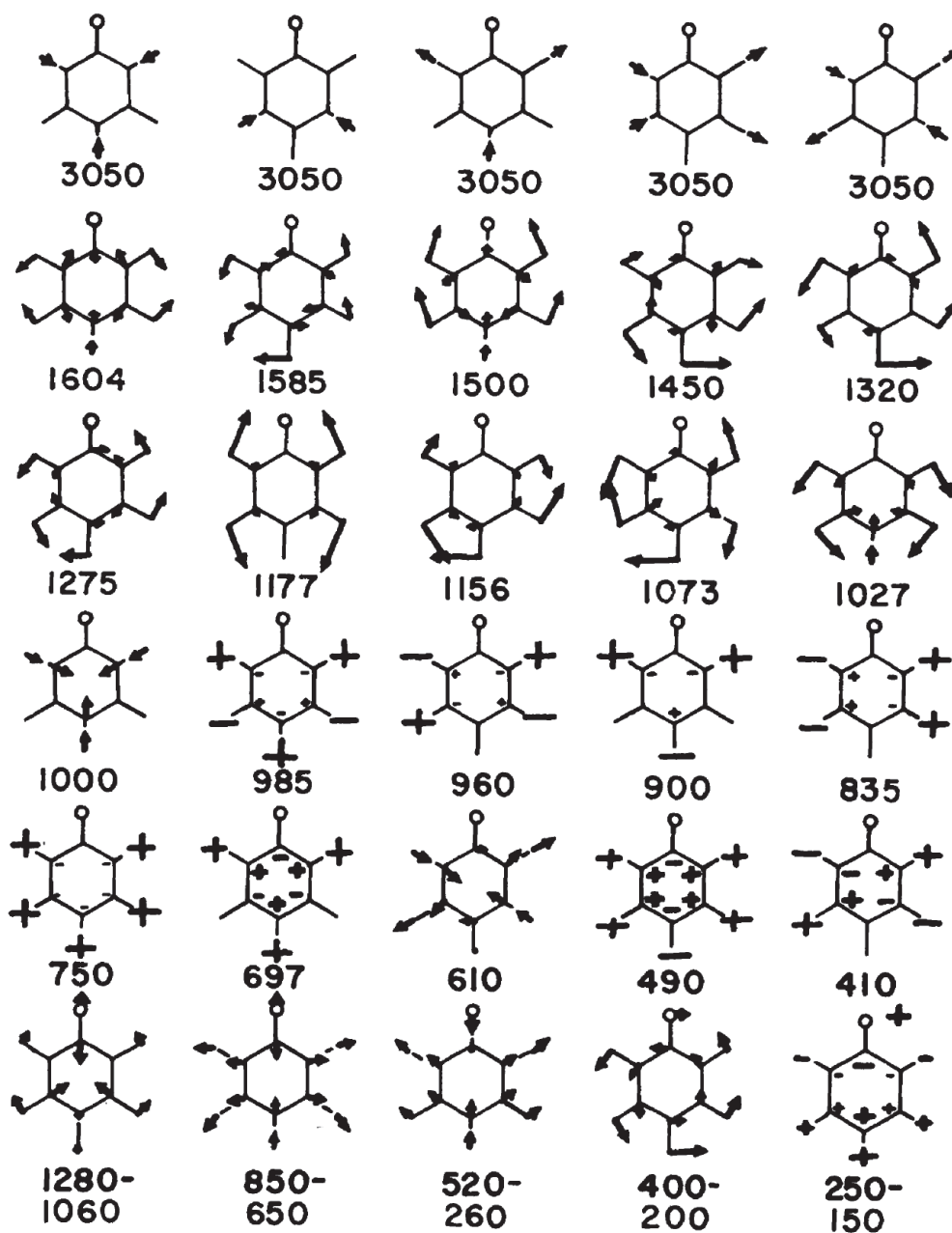


Figura 105 – Modos vibracionais de um anel benzênico monosubstituído.¹⁶³

ANEXO 4 Disciplinas cursadas

Lista das disciplinas e seus respectivos conceitos/créditos cursadas pelo doutorando no período de 2015 a 2017:

Tabela 31 – Disciplinas cursadas pelo aluno durante o doutorado

CÓDIGO	DISCIPLINA	CRÉDITOS	CONCEITO
CQ 794	Seminários C	1	A
CQU 7040	Seminários D	1	A
CQ 781	Prática de Docência em Química – A	1	A
CQ 735	Tópicos Especiais em Química I - Redação Científica e Ética em Publicação	2	A
CQ 736B	Tópicos Especiais em Química II - Metodologia Científica e Redação Acadêmica/Científica	4	A
CQU 7049	Tópicos Especiais em Química IV – <i>Molecular Electronics</i>	1	A
CQ 736	Tópicos Especiais em Química II - Magnetismo Molecular	4	B
CQ 736	Tópicos Especiais em Química II - Fundamentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica	4	B
CQ 782	Tópicos Especiais em Química III - RMN Aplicada a Sistemas Inorgânicos	6	C

TOTAL DE CRÉDITOS: 24

(além de 18 créditos convalidados do curso de mestrado em Química do PPGQ)

ANEXO 5. Participação em eventos e produção científica

- Participação da **I Escola de Química e Oficina da Pós-graduação - UTFPR** (Universidade Tecnológica Federal do Paraná), na cidade de Curitiba - PR no período de 29/08/2016 à 01/09/2016:
 - i. Participação no mini-curso: “Fundamentos da Cristalografia e Ferramentas Cristalográficas de Uso Livre”, ministrado pelo Prof. Dr. Adailton J. Bortoluzzi – UFSC/SC (carga horária: 6 horas).
- Participação e apresentação de trabalhos na forma de pôster no **XVIII BMIC (Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry) / 7th Brazilian Meeting on Rare Earths**, na cidade de São Pedro - SP no período de 25/09/2016 à 30/09/2016:
 - i. Trabalho apresentado com base nos resultados apresentados no CAPÍTULO 3: **BARBOSA, G. A.**; GIESE, S. O. K.; HUGHES, D. L.; NUNES, G. G.; SOARES, J. F., *Synthesis of alcohol and tetrahydrofuran complexes of lanthanide(III) ions from hydrated salts*.
 - ii. Trabalho apresentado na forma de pôster em colaboração com o aluno de iniciação científica André Ferrarini: FERRARINI, A.; AQUINO, L. E. N.; GREGÓRIO, T.; **BARBOSA, G. A.**; GIESE, S. O. K.; HUGHES, D. L.; GARIANI, R. A.; NUNES, G. G.; SOARES, J. F., *Synthesis, characterization and ligand binding modes in β -enaminecarbonyl complexes of iron(III)*.
- Trabalho apresentado na forma oral em colaboração com o André Ferrarini no **XXIV Encontro de Química da Região Sul – A Química na Interface**, na cidade de Florianópolis - SC no período de 29/11/2017 à 01/12/2017: FERRARINI, A.; **BARBOSA, G. A.**; AQUINO, L. E. N.; GREGÓRIO, T.; GIESE, S. O. K.; HUGHES, D. L.; GARIANI, R. A.; NUNES, G. G.; SOARES, J. F., Síntese, caracterização e estudo do modo de ligação de ligantes β -enaminocarbonílicos em complexos de ferro(III).
- Participação e apresentação de trabalho na forma de pôster no **XIX BMIC (Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry) / VII Brazilian Meeting on Rare**

Earths / VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, na cidade de Fortaleza - CE no período de 24/09/2018 à 28/09/2018:

i. Trabalho apresentado com base nos resultados apresentados no CAPÍTULO 4: **BARBOSA, G. A.**; GIESE, S. O. K.; HUGHES, D. L.; NUNES, G. G.; SOARES, J. F., *Synthesis of mono- and binuclear complexes of lanthanide(III) with the tripodal alcohol 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane*.

- Participação na avaliação dos trabalhos da banca 66 - Banca 066 Evinci EXATAS no **24º Evento de Iniciação Científica e 9º Evento de Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Paraná** (24º EVINCI e 9ºEINTI), durante a 8ª Semana Integrada de Ensino, Pesquisa e Extensão (8ª SIEPE), realizada no período de 03/10/2016 à 07/10/2016.
- Participação como membro da banca avaliadora de apresentação de trabalhos apresentados no **25º Evento de Iniciação Científica e 10º Evento de Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Paraná** (25º EVINCI e 10ºEINTI), durante a 9ª Semana Integrada de Ensino, Pesquisa e Extensão (9ª SIEPE), realizada nos dias de 03 e 04 de outubro de 2017.
- Participação como membro avaliador de apresentação de trabalhos apresentados no **26º Evento de Iniciação Científica e 11º Evento de Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Paraná** (26º EVINCI e 11ºEINTI), durante a 10ª Semana Integrada de Ensino, Pesquisa e Extensão (10ª SIEPE), realizada nos dias de 02 e 04 de outubro de 2018.
- Artigos publicados ou em processo de escrita no período do doutorado:

i. **BARBOSA, GUILHERME A.**; DA SILVA, JULIANA P.; APPELT, PATRÍCIA; FUGANTI, OTÁVIO; MURAKAMI, FÁBIO S.; DE ARAUJO, MÁRCIO P., *Antibacterial activity of DPEphos-containing ruthenium-nitrosyl complexes. Inorganic Chemistry Communications*, v. 90, p. 108-111, **2018**.

ii. **BARBOSA, GUILHERME A.**; SANTANA, FRANCIELLI, S.; NUNES, GIOVANA G.; SOARES, JAÍSA, F., *Crystal structures of binuclear complexes of gadolinium(III) and dysprosium(III) with oxalate bridges and chelating N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(pyridin-2-ylmethyl)ethylenediamine (bbpen²⁻)*. **Acta Crystallographica**, E75, p. 418-422, **2019**.

iv. GREGÓRIO, THAIANE; LEÃO, JOYCE DE M.; **BARBOSA, GUILHERME A.**; RAMOS, JAQUELINE. L.; GIESE, SIDDHARTHA O. K.; RODRIGUES, PAULA C.; DE SÁ, EDUARDO L.; JUNIOR, EMILSON R. V.; HUGHES, DAVID L.; CARLOS, LUIS D.; DE SÁ, MARIA RUTE F.; MACEDO, ANDREIA G.; NUNES, GIOVANA G.; SOARES, JAÍSA F., *Promoting significant increase in the photoluminescence quantum yield of terbium(III) complexes by ligand modification*. (Artigo submetido em 28/03/2019 – **Inorganic Chemistry**)

iii. **BARBOSA, GUILHERME A.**; GIESE, SIDDHARTHA O. K.; RIBEIRO, RONNY R.; HUGHES, DAVID L.; NUNES, GIOVANA G.; SOARES, JAÍSA F., *A facile route for dehydration of lanthanide in mild conditions: a suitable entry to lanthanide-based reactions in organic media*. (Escrita em andamento)

v. WESTRUP, KÁTIA C.; **BARBOSA, GUILHERME A.**; STINGHEN, DANILO; RIBEIRO, RONNY R.; RÜDIGER, ANDRÉ, L.; HUGHES, DAVID L.; DE SÁ, EDUARDO L.; NUNES, GIOVANA G.; SESSOLI, ROBERTA; SOARES, JAÍSA F., *Synthesis and structural and spectroscopic characterization of β -diketonate-alkoxide vanadium(III) and titanium(III) dimers*. (Escrita em andamento)